

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 05 April 2001 (05.04.01)	
International application No.: PCT/JP00/06812	Applicant's or agent's file reference: DS01F250
International filing date: 29 September 2000 (29.09.00)	Priority date: 30 September 1999 (30.09.99)
Applicant: NIKI, Akihiro et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
08 December 2000 (08.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer:

J. Zahra

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年4月5日 (05.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/23458 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 85/00, 18/48, C08J 5/18, D01F 6/70, E04H 15/00, A43B 1/14, A61M 5/00

[JP/JP]: 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 堂島関電ビル Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06812

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2000年9月29日 (29.09.2000)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 仁本章博 (NIKI, Akihiro) [JP/JP]. 松本弘文 (MATSUMOTO, Hirotake) [JP/JP]. 藤原昭彦 (FUJIWARA, Akihiko) [JP/JP]. 中谷康弘 (NAKATANI, Yasuhiro) [JP/JP]. 野里省二 (NOZATO, Shoji) [JP/JP]; 〒618-0021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/280305 1999年9月30日 (30.09.1999) JP
特願2000/234525 2000年8月2日 (02.08.2000) JP
特願2000/242823 2000年8月10日 (10.08.2000) JP

(74) 代理人: 弁理士 岩谷 龍 (IWATANI, Ryo); 〒530-0003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番27号 桜橋千代田ビル5階 Osaka (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV,

[続葉有]

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER, USE THEREOF, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー、その用途及びその製造方法

(57) Abstract: A thermoplastic elastomer which is excellent in moisture permeability and especially in flexibility and high-temperature mechanical properties, in particular high-temperature yielding resistance. The thermoplastic elastomer contains a polyether ingredient (A) as a structural unit, wherein the polyether ingredient is constituted of a polyoxyalkylene ($-C_nH_{2n}O-$) having carbon/oxygen atomic ratio of from 2.0 to 2.5 and is contained in an amount of 50 to 95 wt.% based on the thermoplastic elastomer, and the elastomer has a glass transition temperature of -20°C or lower. Especially preferably, the elastomer comprises the polyether ingredient (A) and a polyester ingredient (B) bonded thereto with a polyisocyanate ingredient (C).

(57) 要約:

透湿性に優れ、特に柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での耐へたり性に優れ、かつ透湿性に優れた熱可塑性エラストマーを得る。

ポリエーテル成分 (A) が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマーにおいて、上記ポリエーテル成分を構成するポリオキシアルキレン ($-C_nH_{2n}O-$) の炭素/酸素原子比が 2.0 ~ 2.5 であり、熱可塑性エラストマー中に占めるポリエーテル成分が 50 ~ 95 重量% であり、熱可塑性エラストマーのガラス転移温度が -20°C 以下である。特に、ポリエーテル成分 (A) とポリエステル成分 (B) とがポリイソシアネート成分 (C) によって結合されているものが好ましい。

WO 01/23458 A1



MA, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG,
SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

熱可塑性エラストマー、その用途及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、ポリエーテル成分（A）が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマー及びその製造方法に関する。

又、本発明は、吸水性、放湿性に優れた熱可塑性エラストマーからなる繊維及び該繊維からなる布帛に関する。

- 10 又、本発明は、ポリエーテル成分（A）が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマーからなり、優れた透湿性と止水性とを併せ有するエラストマーシート及びその製造方法に関する。

又、本発明は、優れた透湿性と防水性とを併せ有する透湿防水布帛及びそれからなる衣料、テント類、及び靴類に関する。

- 15 又、本発明は、医療、衛生又は医薬品分野で使用される成形品、特に輸液、輸血用のバッグ等の容器類、輸液セット用チューブ、輸血回路用チューブ、カテーテル等のチューブ類、又はこれらの器具の栓などの射出成形部品などの医療用成形体に関する。

20 背景技術

近年、環境問題への意識の高まりから、様々な産業分野においてリサイクル可能な素材への代替の動きが加速されている。ゴム素材としては熱可塑性エラストマー（TPE）が古くから注目されており、各種工業製品等の分野において、様々な用途で用いられるようになった。

- 25 その中で、ポリエステル系熱可塑性エラストマー（TPPE）は、機械的強度、耐熱性、耐磨耗性、耐屈曲疲労性に優れており、自動車分野を中心に

幅広い産業分野で用いられている。

ポリエステル系熱可塑性エラストマー（TPEE）には、ポリエステル・ポリエーテル型とポリエステル・ポリエステル型との2種類があるが、ポリエステル・ポリエーテル型が主流である。

- 5 ポリエステル・ポリエーテル型は、例えば、テレフタル酸ジメチル、1, 4-ブタンジオール及びポリテトラメチレングリコールを出発原料としてエステル交換、ついで真空状態での重縮合反応によって得られる。

- すなわち、1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸との縮合物をハードセグメントとし、ポリテトラメチレングリコールとテレフタル酸との縮合
10 物をソフトセグメントとするマルチブロックコポリマーである。

ところが、この種のポリエステル系熱可塑性エラストマーは、硬度が通常
のゴム領域よりも高く柔軟性に欠ける、大変形時・高温時の圧縮永久ひずみ
が大きく耐へたり性に欠けるといった欠点があり、その改良が望まれている。

- ポリエステル系熱可塑性エラストマーに柔軟性を付与する場合、物理的架
15 橋を担うハードセグメント成分の量を減らすことが必要である。しかしなが
ら、その場合、特開平2-88632号公報に開示されるような従来技術で
はハードセグメント成分のブロック性が低下し、その結果、融点が低下し高
温での機械的特性が低下するといった問題点があった。

- 耐へたり性についても、特開昭52-121699号公報に開示されるよ
20 うに、その重合度を上げることによって改良するといった技術もあるが限界
があり、また、柔軟性との両立も不可能であった。

一方、サニタリー分野或いは衣料分野においては、透湿性に優れた素材が
注目されている。特開昭59-111847号公報に開示されるように、ソ
フトセグメントの組成、量を特定することにより透湿性に優れたものとなる。

- 25 また、特開昭62-290714号公報に開示されるように、熱可塑性ウ
レタンエラストマーも透湿性に優れた素材として知られている。しかしなが

ら、従来開示されているこれらの素材が有する透湿性は不十分であり、その改良が望まれている。さらに、通常よく使用されるパラフェニレンジイソシアネートを用いたウレタン樹脂では、光により変色するという問題点もあり、改良が望まれている。

- 5 また、ポリウレタン樹脂の代わりにポリエステル樹脂を使用した複合体シートを得ることも種々検討されている。しかしながら、ポリエステル樹脂は、ポリウレタン樹脂に較べて、溶剤への溶解性が低いということから、加工方法自体に制約がかかるというのが実体である。特開平 8-311233 号公報に開示されるように、ポリエステル系エラストマーの溶液を加熱しながら、
10 基材上に塗布し、冷却固化させた後、湿式成膜するという多孔質皮膜の製造法などがある。

吸水性及び放湿性に優れた素材からなる繊維は吸汗性に優れるとともに、汗の処理能力に優れ、ドライタッチでサラサラ感のある布帛を提供できることが知られている。

- 15 従来、弾性繊維としてポリウレタン系のものが用いられていたが、最近では、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような高結晶性のポリエステルをハードセグメント、ポリテトラメチレングリコールのようなポリアルキレングリコールをソフトセグメントとしたエステル系エラストマーからなる弾性繊維が注目されている。しかしながら、これらの素
20 材は疎水性が高いため布帛とした場合には吸湿性に限界があり、ドライタッチの布帛を提供することが出来なかった。

- 吸水性及び放湿性に優れた素材としては特開昭 59-111847 号公報にあるようにソフトセグメントの組成、量を特定したエステル系エラストマーや特開昭 62-290714 号公報にあるような熱可塑性ウレタンエラストマーが知られているが、吸湿性、乾燥性はまだ不十分であった。
25

フィルムもしくはシートの材料としても上記ポリエステル系熱可塑性エラ

ストマーは知られているが（例えば特開昭57-133032号公報参照）、このエラストマーからなるフィルムもしくはシートは柔軟性には改善の余地があり、伸縮性を要求される分野に供することが困難であるという問題点があり、強度、柔軟性等の機械的特性とともに耐熱性を兼ね備えたフィルムもしくはシートは知られていないのが実状であった。

透湿性能と防水性能とを併せ持つ透湿防水布帛は、身体からの発汗による水蒸気を衣服外に放出し、雨が衣服内に侵入するのを防ぐ機能を有しており、これらの機能を付与するために、ポリアミノ酸ウレタン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等を布帛にコーティング又はラミネートしたものがよく知られている。

しかし、通常のポリウレタン樹脂を塗布した布帛は透湿性が劣るため、着用時に蒸れる欠点があった。これを解決するために、ポリウレタン樹脂中に吸湿性のある木粉等を混合したものを塗布する方法が提案されている（特開平9-13277号公報）。また、ポリテトラフルオロエチレンの微多孔フィルムをラミネートした布帛は、透湿性、防水性に優れるが、その孔に塵などが詰まって塞がれ、透湿性が低下する欠点がある上に、風合いも硬く、その装用性、特に衣料用としては実用性に乏しく、用途が限定されるものであった。

従来から、医療、保健衛生又は医薬品分野で使用されるプラスチック成形品は金属やガラスと異なり、軽量であり、破損しにくいこと、フィルムやチューブなどの様々な形状に加工ができ、比較的低価格であって、使い捨て用途にも使用できるなどの利点から、数多く使用されている。物性としては、高圧蒸気滅菌、放射線滅菌、エチレンオキサイドガス滅菌などの滅菌処理に耐えること、そして使用後、廃棄物の処理が容易であることなどが要求されている。さらに用途によれば、材料の透明性も必要となる。

ポリエチレン系樹脂は一般に耐衝撃性、柔軟性、透明性に優れているが、

融点温度が低いため、単独では110℃以上の高圧蒸気滅菌は困難である。そのため、滅菌温度を下げたり、滅菌時間を延ばすことが必要となる。樹脂の密度を上げると耐熱性は向上するが、その反面、透明性や柔軟性を犠牲にしなくてはならない。

- 5 ポリプロピレン系樹脂は、ポリエチレン系樹脂に比べて軟化点温度も高く、耐熱性は高いが、弾性率が高いため単独で用いると軟質バッグやフィルム、チューブなどの用途には柔軟性や特に低温における耐衝撃強度が不足する。そのため、他の軟質樹脂やエラストマー樹脂とのブレンドや多層成形品として使用する必要がある。

- 10 エチレン・酢酸ビニル共重合体は、透明性、柔軟性において優れるが、耐熱性が低く、加熱や滅菌処理によって酢酸成分が溶出する問題もあるため、耐熱性を得るには、別途、電子線を照射して、架橋をおこなう必要がある。

- これらの問題点を解決するために、ノルボルネン系樹脂や架橋構造型環状ポリオレフィン系樹脂などの種々の環状ポリオレフィン系樹脂を用いた医療
15 材料が特開平5-337164号公報、特開平5-317411号公報などに開示されている。

 また、塩ビ樹脂においては、廃棄処理の際、環境に悪影響を及ぼすダイオキシンを発生するなどから、使用が懸念されている。

20 発明の開示

- 本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたものであり、第1の目的は、透湿性並びに耐光性に優れた熱可塑性エラストマー及びその製造方法を提供することにある。第2の目的は、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分とのブロック性が高く、柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温で
25 の耐へたり性に優れ、かつ透湿性、塗液加工性、耐光性に優れた熱可塑性エラストマー及びその製造方法を提供することにある。

又、本発明は、吸湿性、放湿性に優れた熱可塑性エラストマーからなる繊維と該繊維からなる布帛を提供することを目的とする。

又、本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、透湿性、防水性、柔軟性に優れたフィルムもしくはシートを提供することを目的とするものである。

- 5 又、本発明は、上記従来技術の問題点を鑑み、透湿性、防水性、装用性に優れた透湿防水布帛を提供することを目的とするものであり、更に、かかる素材からなる快適性に優れた衣料、テント類、靴類を提供することを目的とする。

- 又、本発明は、柔軟性、耐熱性、耐滅菌性更に易蒸気滅菌性に優れた熱可塑性エラストマーから成る医療用成形体、特に輸液用バッグなどの容器類、
10 輸液セット用チューブ、血液回路用チューブ、各種カテーテルなどのチューブ類又はそれらの器具の栓などの射出成形体を提供することを目的とする。

なお、本発明における透湿性とは、一方の面から湿気を吸湿して他面から放湿することである。

- 15 すなわち、本発明は

- (1) ポリエーテル成分(A)が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマーにおいて、上記ポリエーテル成分を構成するポリオキシアルキレン($-C_nH_{2n}O-$)の炭素/酸素原子比が2.0~2.5であり、熱可塑性エラストマー中に占めるポリエーテル成分が50~95重量%であり、熱可塑性エ
20 ラストマーのガラス転移温度が $-20^{\circ}C$ 以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー、

(2) ポリエーテル成分(A)がポリイソシアネート成分(C)によって結合されていることを特徴とする前記(1)に記載の熱可塑性エラストマー、

- (3) ポリエーテル成分(A)の数平均分子量が500~5000であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の熱可塑性エラストマー、
25

(4) ポリエーテル成分(A)がポリエチレングリコール成分からなること

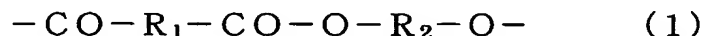
を特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれか 1 に記載の熱可塑性エラストマー、

(5) 構成単位としてポリエステル成分 (B) が含まれ、該ポリエステル成分 (B) の数平均分子量が 500 ~ 10000 であることを特徴とする前記

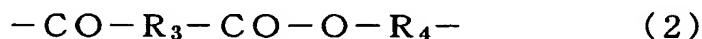
5 (1) ~ (4) のいずれか 1 に記載の熱可塑性エラストマー、

(6) 構成単位としてポリエステル成分 (B) が含まれ、該ポリエステル成分 (B) が、下記の一般式 (1) で表される短鎖ポリエステル成分 50 ~ 100 重量%と下記の一般式 (2) で表される長鎖ポリエステル成分 50 ~ 0 重量%とからなることを特徴とする前記 (1) ~ (5) のいずれか 1 に記載

10 の熱可塑性エラストマー、



(但し、 R_1 は炭素数 6 ~ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基及び／又は炭素数 2 ~ 10 の 2 価のアルキレン基もしくは炭素数 6 ~ 12 の 2 価の脂肪族環状炭化水素基、 R_2 は炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基及び／又は炭素数 6 ~ 12 の 2 価の脂肪族環状炭化水素基である。)



(但し、 R_3 は炭素数 6 ~ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基及び／又は炭素数 2 ~ 10 の 2 価のアルキレン基もしくは炭素数 6 ~ 12 の 2 価の脂肪族環状炭化水素基、 R_4 は $-\text{R}_5-\text{O}-$ で表される繰り返し単位から構成され、 R_5 は炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基である。)、

(7) 芳香族ジカルボン酸残基のモル数：脂肪族ジカルボン酸残基のモル数の比率が 100 : 0 ~ 40 : 60 であるジカルボン酸成分がポリエステル成分 (B) を構成することを特徴とする前記 (5) 又は (6) に記載の熱可塑性エラストマー、

25 (8) 脂肪族鎖状ジオール残基のモル数：脂肪族環状ジオール残基のモル数の比率が 100 : 0 ~ 40 : 60 であるジオール成分がポリエステル成分 (B)

を構成することを特徴とする前記 (5) ~ (7) のいずれか 1 に記載の熱可塑性エラストマー、

- (9) ポリエステル成分 (B) の 40 ~ 90 重量% がポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする前記 (5) ~ (8) のいずれか 1 に記載の熱可塑性エラストマー、

(10) ポリイソシアネート成分 (C) が、脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート成分又はイソシアネート基が芳香族環に直接結合していないポリイソシアネート成分からなることを特徴とする前記 (2) ~ (9) のいずれか 1 に記載の熱可塑性エラストマー、

- 10 (11) ポリイソシアネート成分 (C) が、下記の一般式 (3) で表されるジイソシアネート成分からなることを特徴とする前記 (2) ~ (10) のいずれか 1 に記載の熱可塑性エラストマー、



- 15 (但し、 R_6 は炭素数 2 ~ 15 のアルキレン基、2 価の脂肪族環状炭化水素基、フェニレン基、メチレン基又はアルキレン基とフェニレン基とが結合した基である。)、

(12) ポリエーテル成分 (A) を構成単位として含む熱可塑性エラストマーにおいて、

- ① 熱可塑性エラストマーの水膨潤率が 50 ~ 200 重量% であり、
20 ② 熱可塑性エラストマーの 40℃ における貯蔵弾性率が $1 \times 10^6 \text{ Pa} \sim 2.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ であり、
③ 熱可塑性エラストマーのガラス転移温度が -20℃ 以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー、

- (13) ポリエーテル成分 (A) を構成成分として含む熱可塑性エラストマーが前記 (1) ~ (11) のいずれか 1 に記載の熱可塑性エラストマーであることを特徴とする前記 (12) に記載の熱可塑性エラストマー、
- 25

(14) ポリエーテル(a)とポリイソシアネート化合物(c)とを反応させてプレポリマーを製造する第1工程と、このプレポリマーとポリエステル(b)とを反応させる第2工程とからなることを特徴とする前記(2)～(13)のいずれか1に記載の熱可塑性エラストマーの製造方法、

- 5 (15) 前記(1)～(13)のいずれか1に記載の熱可塑性エラストマーからなることを特徴とする繊維、

(16) 前記(15)の繊維からなることを特徴とする布帛、

(17) 前記(1)～(13)のいずれか1に記載の熱可塑性エラストマーからなることを特徴とするエラストマーフィルム又はシート、

- 10 (18) ポリエーテル(a)とポリイソシアネート化合物(c)とを反応させてプレポリマーを製造する第1工程と、このプレポリマーとポリエステル(b)とを反応させる第2工程とに引き続き、連続的に成形することによって得られることを特徴とするエラストマーフィルムもしくはシート、

- (19) 前記(17)又は(18)記載のエラストマーフィルムもしくはシート
15 の少なくとも片面に布帛を積層してなることを特徴とする透湿防水布帛、

(20) 布帛の少なくとも片側面が前記(1)～(13)のいずれか1に記載の熱可塑性エラストマーを含む組成物により被覆されていることを特徴とする布帛、

- (21) 該布帛が弾性繊維からなることを特徴とする前記(19)又は(20)記載の透湿防水布帛、
20

(22) 該透湿防水布帛の透湿度が $2000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以上であることを特徴とする前記(17)～(21)のいずれか1に記載のエラストマーフィルムもしくはシートもしくは透湿防水布帛、

- (23) 前記(20)～(22)のいずれか1に記載の透湿防水布帛で構成
25 されることを特徴とする衣類、テント類又は靴類、及び

(24) 前記(1)～(11)のいずれか1に記載の熱可塑性エラストマー

を用いて成形されることを特徴とする医療用成形体、
に関する。

本発明の熱可塑性エラストマーは、ポリエーテル成分（A）が構成単位と
5 して含まれる。そして、ポリエーテル成分（A）を構成するポリオキシアル
キレン（ $-C_nH_{2n}O-$ ）の炭素／酸素原子比が2.0～2.5であるのが好
ましい。この炭素／酸素原子比が2.5よりも大きくなると、得られるエラ
ストマーと水との親和性が低下し、透湿性又は吸湿性が低下する。又、2.
5より大きくなると、当該エラストマーを使用して製造される医療用成形体
10 の水蒸気滅菌性が悪くなる。

このようなポリエーテル成分（A）としては、上記炭素／酸素原子比が2.
0であるポリエチレングリコールが好ましいが、このポリエチレングリコー
ルと炭素／酸素原子比が例えば3.0以上のポリエーテルとを混合して、炭
素／酸素原子比を2.5以内に調節したものであってもよい。

15 上記炭素／酸素原子比が3.0以上のポリエーテル成分としては、ポリプ
ロピレングリコール（例えばポリ1,3プロピレングリコール、ポリ1,2
プロピレングリコール）、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレ
ングリコール、ポリ（エチレングリコール-テトラメチレングリコール）共
重合体、ポリ（エチレングリコール-プロピレングリコール）共重合体等が
20 挙げられる。

なお、ポリエーテル成分（A）の数平均分子量が500～5000のものが
好ましく、500～3000のものがより好ましい。数平均分子量が50
0よりも小さくなると、得られるエラストマーの柔軟性が低下することがあ
り、また透湿性又は放湿性が低下することがある。逆に、数平均分子量が5
25 000よりも大きくなると、他の成分、例えばポリエステル成分（B）との
相溶性が低下し、得られるエラストマーの重合度が上がらず、十分な機械的

強度が得られないことがある。より好ましくは、数平均分子量が1000～2000である。

なお、ポリエーテル成分（A）の数平均分子量は通常下記するポリエーテル（a）の平均分子量に相当する数値である。

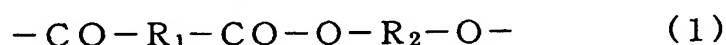
- 5 また、本発明の熱可塑性エラストマーは、熱可塑性エラストマー中に占めるポリエーテル成分（A）が通常は40～95重量%、好ましくは50～95重量%である。ポリエーテル成分（A）が50重量%よりも少なくなると、貯蔵弾性率が高くなり（柔軟性が低下）、分子運動性も低下、透湿性又は放湿性が低下する。逆に、ポリエーテル成分（A）が95重量%よりも大きくなると、十分な機械強度が得られない。好ましくは、ポリエーテル成分（A）
10 が55～90重量%、より好ましくは60～90重量%である。

- また、本発明の熱可塑性エラストマーは、ガラス転移温度が -20°C 以下である。ガラス転移温度が -20°C よりも高くなると、低温において十分なゴム弾性が得られず、また分子運動性が低下し透湿性又は放湿性も低下して
15 しまう。好ましくは、ガラス転移温度が -30°C 以下である。

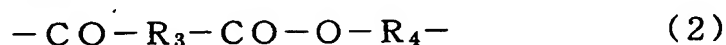
- なお、本発明におけるガラス転移温度は、粘弾性測定で得られる損失正接（ $\tan \delta$ ）の極大のうち熱可塑性エラストマーのミクロブラウン運動に起因する極大が現れる温度を意味する。このガラス転移温度は、粘弾性スペクトロメーター（例えばレオメトリックサイエンティフィック社製RSA-I
20 I）によって測定される。

- 本発明の熱可塑性エラストマーは、ポリエステル成分（B）が構成単位として含まれるものが好ましく、該ポリエステル成分（B）としては、下記の一般式（1）で表される短鎖ポリエステル成分50～100重量%と、下記の一般式（2）で表される長鎖ポリエステル成分50～0重量%とからなる
25 ものが好ましい。短鎖ポリエステル成分が50重量%よりも少なくなると、ポリエステル成分（B）の融点が低くなり、得られるエラストマーの高温で

の機械的強度に悪影響を与えることがある。



(但し、 R_1 は炭素数 6 ～ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基及び／又は炭素数 2 ～ 10 の 2 価のアルキレン基もしくは脂肪族環状炭化水素基、 R_2 は炭素数 2 ～ 8 のアルキレン基及び／又は炭素数 6 ～ 12 の 2 価の脂肪族環状炭化水素基である。)



(但し、 R_3 は炭素数 6 ～ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基及び／又は炭素数 2 ～ 10 の 2 価のアルキレン基もしくは脂肪族環状炭化水素基、 R_4 は $\text{R}_5-\text{O}-$ で表される繰り返し単位から構成され、 R_5 は炭素数 2 ～ 8 のアルキレン基である。)

上記短鎖ポリエステル成分は、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル及び／又は脂肪族ジカルボン酸又はそのエステルと低分子量ジオールとを反応させることにより得られる。また、長鎖ポリエステル成分は、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル及び／又は脂肪族ジカルボン酸又はそのエステルと高分子量ジオールとを反応させることにより得られる。

芳香族ジカルボン酸又はそのエステルとしては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、オルトフタル酸ジメチル、ナフタリンジカルボン酸ジメチル、パラフェニレンジカルボン酸ジメチル等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。

脂肪族ジカルボン酸又はそのエステルとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、1, 2-シクロヘキサン

ジカルボン酸ジメチル、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

ポリエステル成分(B)を構成する芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸のモル比は、100:0~40:60であることが望ましい。脂肪族ジカルボン酸のモル比が60以上になるとポリエステル成分(B)の融点が低くなり、得られるエラストマーの高温での機械的強度に悪影響を与えることがある。

低分子量ジオールとしては、例えば脂肪族鎖状ジオールと脂肪族環状ジオール等が挙げられる。

10 脂肪族鎖状ジオールとしては、例えばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール成分等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用しても
15 よい。

脂肪族環状ジオールとしては、例えば1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール成分等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記式(2)に関して、 R_5 は、例えば炭素数2~8のアルキレン基を表し、
20 $-R_5-O-$ で表される単位の繰り返しで構成される成分としては、上記アルキレン基 R_2 を含むジオール成分と同じものが挙げられ、 R_4 としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ(1, 3-プロピレングリコール)、ポリ(1, 2-プロピレングリコール)、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリ
25 コール)共重合体、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)共重合体等が挙げられる。これらは、各々、単独で用いられてもよく、2種以

上が併用されてもよい。

上記一般式(2)において、 R_4 は $-R_5-O-$ で表される単位の繰り返りで構成される成分であり、数平均分子量は500～5000のものが好ましい。数平均分子量が500よりも小さい場合には、上記ポリエステル成分(B)のブロック性が低下し融点が低くなるため、エラストマーの高温での機械強度が低くなることがあり、5000よりも大きい場合には、ポリエーテルとの相溶性が低くなるためエラストマーの重合度が上がらず、十分な強度の繊維が得られないことがある。さらに好ましくは500～2000である。

ポリエステル成分(B)を構成する脂肪族鎖状ジオールと脂肪族環状ジオールとのモル比は、100:0～40:60であることが望ましい。脂肪族環状ジオールのモル比が60以上になるとポリエステル成分(B)の融点が高くなり、得られるエラストマーの溶剤への溶解性に悪影響を与えることがある。好ましくは、90:10～40:60である。

ポリエステル成分(B)は、40～90重量%がポリブチレンテレフタレートであることが好ましい。ポリブチレンテレフタレートが40重量%より少なくなると、ポリエステル成分(B)の融点が低くなり、得られるエラストマーの高温での機械的強度に悪影響を与えることがある。逆に、ポリブチレンテレフタレートが90重量%より多くなると、ポリエステル成分の結晶性が強くなり、得られるエラストマーの溶剤への溶解性に悪影響を与えることがある。より好ましくは、ポリエステル成分(B)の40～80重量%であり、さらに好ましくは50～75重量%である。

エラストマーを溶解させる溶剤としては、特に限定されないが、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン(MEK)、ジオキサン、トルエン等の極性溶剤が挙げられる。

高分子量ジオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレング

リコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリ（エチレングリコール-テトラメチレングリコール）共重合体、エチレンオキシド-テトラヒドロフラン共重合体、ポリ（エチレングリコール-プロピレングリコール）共重合体等が挙げられる。

- 5 上記ポリエステル成分（B）は数平均分子量は通常は500～10000であり、500～5000のものが好ましい。数平均分子量が500よりも小さくなると、エラストマーにおけるポリエステル成分（B）のブロック性が低下し融点が低くなり、得られるエラストマーの高温での機械強度が低くなることもある。逆に、数平均分子量が10000よりも大きくなると、ポリ
- 10 リエーテル成分（A）との相溶性が低いため、得られるエラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のエラストマーが得られないことがある。最も好ましくは、数平均分子量500～2000のものが用いられる。なお、ポリエステル成分（B）の数平均分子量は、通常ポリエステル（b）の平均分子量に相当する数値である。

- 15 本発明における数平均分子量は以下の測定条件にて行った。

装置：東ソー社製 HLC 8020シリーズ

カラム：Shodex HFIP 806M 2本

溶媒：ヘキサフルオロイソプロパノール（0.005Nトリフル酢酸ナトリウム 添加）

標品：ポリメチルメタクリレート標品

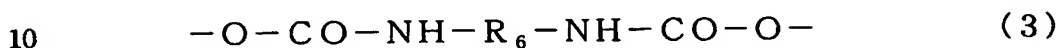
- 20 温度：23℃

- 本発明のポリリエーテル成分（A）が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマーは、公知の方法によって得ることができる。例えば、上記した芳香族ジカルボン酸又はそのエステル及び／又は脂肪族ジカルボン酸又はそのエステルを過剰の例えば上記した低分子量ジオール及び必要に応じて例えば上記した高分子量ジオールとともに、例えばテトラブチルチタネート等の触媒
- 25 の存在下において、例えば160～200℃で加熱しエステル交換反応を行

う。これに引き続き、減圧下、例えば240～250℃において重縮合反応を行うことにより、上記熱可塑性エラストマーを得ることができる。

特に、本発明の熱可塑性エラストマーは、上記ポリエーテル成分(A)がポリイソシアネート成分(C)によって結合されているもの、或いは上記ポリエーテル成分(A)とポリエステル成分(B)とがポリイソシアネート成分(C)によって結合されているものが好ましい。

本発明において用いられる熱可塑性エラストマーは、ポリイソシアネート成分(C)として一般式(3)で表されるウレタン結合成分を含んでいるものが好ましい。



(但し、 R_6 は炭素数2～15の、アルキレン基、フェニレン基、又は、メチレン若しくはアルキレン基とフェニレン基が結合したものである。)

上記一般式(3)で表されるウレタン結合成分を含んでいる熱可塑性エラストマーとしては、分子末端に水酸基を有する化合物とイソシアネート化合物の重付加反応によって得られたものが挙げられ、例えば、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、ポリエーテルエステルエラストマーをイソシアネート化合物により鎖延長したもの、ポリエーテルアミドエラストマーをイソシアネート化合物により鎖延長したもの、あるいはポリエステル(b)とポリエーテル(a)とをポリイソシアネート(c)で反応させたエステル系エラストマー等が挙げられる。

要するに、上記発明を達成する熱可塑性エラストマーとしては、好ましい例として例えば、ポリエーテル成分(A)と、一般式(1)で表される短鎖ポリエステル成分及び一般式(2)で表される長鎖ポリエステル成分の繰り返しから構成されている、前記短鎖ポリエステル成分が50～100重量%、前記長鎖ポリエステル成分が50～0重量%であるポリエステル成分(B)とのブロック共重合体であって、ポリエーテル成分(A)及びポリエステル

成分(B)は、一般式(3)で表されるポリイソシアネート成分(C)によって結合されている熱可塑性エラストマー組成物があげられる。

ポリイソシアネート成分(C)によって結合された熱可塑性エラストマーを得るには、ポリエーテル(a)及びポリエステル(b)をポリイソシアネート化合物(c)と反応させればよい。

ポリイソシアネート化合物(c)は同一分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であれば、その構造は特に限定されないが、イソシアネート基が直接芳香族環に結合したイソシアネートを用いた場合、光により黄変し、耐光性が必要となる用途には使用が困難となる点を考えると脂肪族・脂環族あるいはイソシアネート基が直接芳香族環に結合していないイソシアネートがより好ましい。

ポリイソシアネート化合物(c)1分子当たりの平均イソシアネート基数が2.0~2.2の範囲にあるものが好ましい。平均イソシアネート基数が2.0のイソシアネート化合物としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、1,2-エチレンジイソシアネート、1,3-プロピレンジイソシアネート、1,4-ブタンジイソシアネート、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加した4,4'-フェニルメタンジイソシアネート、水素添加したキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等のイソシアネート基が芳香族環に直接結合していないジイソシアネート

等が挙げられる。また、平均イソシアネート基数が2.2を超えるイソシアネート化合物に、平均イソシアネート基数が2.0のイソシアネート化合物を混合することにより、1分子当たりの平均イソシアネート基数が2.0～2.2の範囲となるようにしたものを用いてもよい。

- 5 1分子当たりの平均イソシアネート基数が2.2を超えるイソシアネート化合物ポリメリックMDIが代表的であり、市販品としては、例えば、日本ポリウレタン社製「ミリオネートMR200」（平均イソシアネート基数2.8）が挙げられる。その他、トリフェニルメタントリイソシアネート（平均イソシアネート基数3.0）、トリス（イソシアネートフェニル）、チオホス
10 フェート（平均イソシアネート基数3.0）、ヘキサメチレントリイソシアネート（平均イソシアネート基数3.0）、リジンエステルトリイソシアネート（平均イソシアネート基数3.0）、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン（平均イソシアネート基数3.0）、1,6,11-ウデカントリイソシアネート（平均イソシアネート基数3.0）等が挙げら
15 れる。

本発明において用いられるポリイソシアネート化合物（c）に含まれるイソシアネート基のモル量は、本発明において用いられるポリエーテル（a）及びポリエステル（b）に含まれる活性水素を含む基（上記イソシアネート基と反応し得る基）のモル量の0.60～1.05倍であることが好ましい。

- 20 このモル量比が0.60よりも小さくなると、得られるエラストマーの分子量が低くなり、十分な機械強度が得られないことがある。逆に、このモル量比が1.05よりも大きくなると、得られるエラストマー中に不安定なアロファネート基或いはビューレット基といった副反応生成物が多くなり、得られるエラストマーの成形性の低下や経時的な物性の低下が顕著になること
25 がある。さらに好ましいモル量比は0.80～1.01である。この場合、アロファネート基あるいはビューレット基が生成しにくく、かつ、得られる

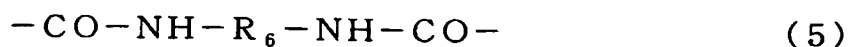
エラストマーの分子量も大きくなり物性も優れたものとなる。

本発明のポリエーテル成分(A)とポリエステル成分(B)とがポリイソシアネート成分(C)によって結合されてなる熱可塑性エラストマーは、前記ポリエーテル(a)とポリイソシアネート化合物(c)とを反応させて両
5 末端がイソシアネート化されたプレポリマーを製造する第1工程と、このプレポリマーと両末端に水酸基を有するポリエステル(b)とを反応させる第2工程との2段階の工程を経て製造するのが好ましい。

上記ポリエステル(b)及びポリエーテル(a)は通常、両末端に水酸基を有するが、5当量%以下でカルボキシル基を有していてもよい。このとき、
10 上記ジイソシアネート化合物と反応する末端官能基が両方とも水酸基の場合は一般式(3)のウレタン結合成分、一方が水酸基でもう一方がカルボキシル基の場合は一般式(4)のウレタン結合成分によって結合される。これらのウレタン結合成分の中には、ポリエステル系共重合体の末端官能基がカルボキシル基の場合、一般式(5)のジイソシアネート化合物によって結合さ
15 れる部分も一部含まれていてもよい。



(R₆は前記と同意義)



(R₆は前記と同意義)

20 上記ポリエステル(b)は、その分子末端に95当量%以上の水酸基を有していることが好ましい。ポリエステル(b)の末端官能基としては水酸基とカルボキシル基が考えられるが、水酸基が95当量%よりも少ない場合には、ポリイソシアネート化合物(c)との反応性が低下し、熱可塑性エラストマーの重合度が上がらず、十分な機械強度が得られないことがある。

25 ポリエステル(b)の末端官能基は酸価及び水酸基価を用いて定量を行うことができる。尚、酸価及び水酸基価は以下の方法で測定することができる

が、メーカー保証値をそのまま用いてもよい。

酸価：試料をベンジルアルコール／クロロホルム混合溶媒に溶解させた後、フェノールレッド指示薬を用いて中和滴定を行い酸価を求める。

水酸基価：試料と無水コハク酸とをニトロベンゼン／ピリジン混合溶媒に溶解させた後、10時間反応させ、反応液をメタノールで再沈させる。得られた反応生成物について上記酸価測定を行い、水酸基価とする。

上記第1工程では、ポリイソシアネート化合物(c)に含まれるイソシアネート基のモル量は、ポリエーテル(a)に含まれるイソシアネート基と反応し得る活性水素を含む基のモル量の1.1～2.2倍であることが好ましく、より好ましいモル量比は1.2～2.0である。このモル量比が1.1未満であると、生成するプレポリマーの両末端を完全にイソシアネート化できずに第2工程での反応を阻害することがある。逆に、このモル量比が2.2を超えると、未反応のイソシアネート化合物(c)が残るため、第2工程での反応時に副反応を引き起こし、アロファネート基或いはビューレット基といった副反応生成物が多くなり、得られるエラストマーの成形性の低下や物性の低下が生じることがある。

第1工程において、反応温度は100～240℃が好ましい。反応温度が100℃未満であると十分に反応が進行しないことがあり、逆に反応温度が240℃を超えるとポリエーテル(a)が分解することがある。より好ましくは、反応温度は160℃～220℃である。

上記第2工程では、第1工程で生成したプレポリマーと前記ポリエステル(b)とを反応させる。ここで、上記ポリイソシアネート化合物(c)に含まれるイソシアネート基のモル量が、上記ポリエーテル(a)に含まれる活性水素を含む基のモル量とポリエステル重合体(b)に含まれる活性水素を含む基のモル量との合計モル量の0.60～1.05であることが好ましく、より好ましいモル量の比は0.80～1.01倍である。こうすることによ

り、副反応が起こりにくく、得られるエラストマーの分子量も大きくなり物性も優れたものとなる。

上記第2工程において、反応温度は100～240℃が好ましい。反応温度が100℃未満であると十分に反応が進行しないことがあり、逆に反応温度が240℃を超えるとプレポリマーが分解して、強度が十分なエラストマーが得られないことがある。より好ましくは、反応温度は160～220℃である。ここで、ポリエステル(b)は加熱により別途熔融させ、ポンプなどを用いてプレポリマーに添加してもよいし、ポリエステル(b)を押出機により加熱熔融した後、プレポリマーに添加してもよい。

上記反応はバルク反応によることが好ましい。この反応方法によって、特に第2工程での反応性が向上する。また、反応設備として一軸或いは二軸押出機が用いられるが、特に限定されるものではない。好ましくは、攪拌、混合の効率の良さから同方向回転型二軸押出機並びに異方向回転型二軸押出機が用いられ、より好ましくは同方向回転噛合型二軸押出機が用いられる。この設備を使うことによって、特に第2工程での反応性が向上する。また、第1工程と第2工程との反応を連続的に行うため、タンデム型の押出機を用いることが好ましい。

上記攪拌、混合時に触媒を用いることができる。このような触媒としては、ジasil第一錫、テトラasil第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリエチレンアミン、ジエチレンアミン、トリエチルアミン、ナフテン酸金属塩、オクチル酸金属塩、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、酢酸カルシウム、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン等が好ましい。上記触媒は二種類以上併用してもよい。

このように、ポリエーテル(a)とポリイソシアネート化合物(c)とを反応させて得られる両末端がイソシアネート化されたプレポリマーを、両末

端に水酸基を有するポリエステル (b) と反応させると、ポリエーテル (a) 及びポリエステル (b) が単独でポリイソシアネート化合物 (c) により鎖延長することなく、確実にポリエーテル成分 (A) とポリエステル成分 (B) とがポリイソシアネート成分 (C) により結合されたブロック共重合体からなる熱可塑性エラストマーが得られる。また、上記プレポリマーとポリエーテル (b) とが一部反応することにより、ポリエーテル (a) とポリエステル (b) との相溶化剤となり、ポリエーテル (a) とポリエステル (b) との相溶性が劣る場合においてもエラストマー化が可能となる。

ポリエーテル (a) とポリエステル (b) とイソシアネート化合物 (c) との当量性を制御することにより、例えば、第2工程において、プレポリマーに対して過剰のポリエステル (b) を反応させることにより、得られる熱可塑性エラストマーの末端をポリエステル成分 (B) とすることが可能である。このことにより高融点化が可能となり、熱可塑性エラストマーの成形性或いは高温物性が向上する。

本発明の熱可塑性エラストマーには、その製造時或いは製造後に安定剤が使用されてよく、この種の安定剤としては、例えば、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス {2- [3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -プロピオニロキシ] -1, 1-ジメチルエチル} -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤; トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、2-*t*-ブチル- α -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -*p*-クメニルビス (*p*-ノニルフェニル) ホスファイト、ジミリスチル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアрил 3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスチリルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル 3, 3'-チオジプロピオ

ネート等の熱安定剤等が挙げられる。

また、本発明の熱可塑性エラストマーには、実用性を損なわない範囲で、気泡核形成剤、繊維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、その他の無機物、高級脂肪酸塩等の添加剤を添加してもよい。

- 5 上記気泡核形成剤としては、一般にその粒径が $500\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、例えば炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、カーボンブラック、二酸化珪素、酸化チタン、重曹、クエン酸、オルト硼酸、脂肪酸のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。

- 10 上記繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、炭化けい素繊維、アルミナ繊維、アモルファス繊維、シリコン・チタン・炭素系繊維等の無機繊維、アラミド繊維等の有機繊維等が挙げられる。

- 15 上記無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等が挙げられる。上記難燃剤としては、例えば、ヘキサブROMシクロデカン、トリスー(2, 3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンタブ
15 ロモフェニルアリルエーテル等が挙げられる。

上記紫外線吸収剤としては、例えば、p-t-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン等が挙げられる。

- 20 上記帯電防止剤としては、例えば、N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルファネート等が挙げられる。

- 25 上記その他の無機物としては、例えば、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素等が挙げられる。上記高級脂肪酸塩としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。

本発明の熱可塑性エラストマーには、そのほかの熱可塑性樹脂、ゴム成分

と混合してその性質を改質して使用してもよい。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステル等が挙げられる。

- 5 上記ゴム成分としては、例えば、天然ゴム、スチレンーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、エチレンープロピレン共重合体（EPM、EPDM）、ポリクロロプレン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

- 15 本発明の熱可塑性エラストマーは、一般に用いられるプレス成形、押出成形、射出成形、ブロー成形等の成形法により成形体とすることができる。成形温度はエラストマーの融点、成形方法によって異なるが160～250℃が適している。160℃未満であると、エステル系エラストマーの流動性が低いので均一な成形品が得られにくく、逆に250℃を超えると、エラストマーが分解し、強度が十分なエラストマーが得られにくい。

- 20 本発明の熱可塑性エラストマーは、例えば、自動車部品、電気及び電子部品、工業部品、スポーツ用品、メディカル用品、サニタリー用品等の成形品に好適に用いられる。

 上記自動車部品としては、例えば、等速ジョイントブーツ、ラックアンドピニオンブーツ等のブーツ類；ボールジョイントシール；安全ベルト部品；バンパーフェイス；エンブレム；モール等が挙げられる。

- 25 上記電気及び電子部品としては、例えば、電線被覆材、ギア類、ラバースイッチ、メンブレンスイッチ、タクトスイッチ、Oーリング等が挙げられる。
 上記工業部品としては、例えば、油圧ホース、コイルチューブ、シール材、

パッキン、Vベルト、ロール、防振制振材料、ショックアブソーバー、カップリング、ダイヤフラム等が挙げられる。

上記スポーツ用品としては、例えば、靴底、球技用ボール、透湿防水衣料等が挙げられる。

- 5 上記メディカル用品としては、例えば、輸液、輸血用のバッグ等の容器類、輸液セット用チューブ、輸血回路用チューブ、カテーテル等のチューブ類、又はこれらの器具の栓等が挙げられる。

上記サニタリー用品としては、例えば、除湿剤、芳香剤、おむつ、生理用品等が挙げられる。上記用途のほか、弾性繊維、弾性シート、複合シート、

- 10 ホットメルト接着剤、他の樹脂とのポリマーアロイ用素材等としても好適に用いることができる。

- 又、本発明の繊維は、上記熱可塑性エラストマーからなるものである。本発明の繊維は、上記熱可塑性エラストマーと他の繊維との複合繊維であってもよいが、好ましくは熱可塑性エラストマーが10重量%以上含有している
15 ものが好ましい。10重量%未満である場合には、熱可塑性エラストマーが有する吸湿性及び放湿性が十分に発揮されないことがある。

- 本発明の繊維は、上記熱可塑性エラストマーを常法に従って製糸することによって製造することができる。即ち、上記のようにして得られた熱可塑性エラストマーを従来公知の乾式紡糸法、湿式紡糸法、熔融紡糸法等によって
20 繊維を製造することができる。形態はステープル、フィラメントのいずれであつても良い。

- 細いデニール化が可能な点において熔融紡糸法が好ましく、具体的には熱可塑性エラストマーを一度ペレット化した後熔融紡糸するか、あるいは熔融重合して得られる熱可塑性エラストマーを直接紡糸口金を通して紡糸する方法が採用できる。紡糸安定性の点からは重合直結紡糸する方法が好ましい。
25 熔融紡糸し、得られた未延伸糸を熱処理もしくは延伸熱処理しても良い。

本発明の布帛は、上記熱可塑性エラストマーからなる繊維からなるものである。本発明の布帛は、上記熱可塑性エラストマーからなる繊維と、他の樹脂からなる繊維とを組み合わせたものであっても良い。布帛が熱可塑性エラストマーからなる繊維を含有しない場合、布帛は吸湿、吸汗性が低く、この

5 布帛を衣料に使用した場合、汗によるべたつき感が発生する。

フィルムもしくはシートの成形方法としては、T-ダイ法、インフレーション法、溶液キャスト法（乾式凝固法）、湿式凝固法などの既知の製膜方法を用いることが出来る。フィルムもしくはシートは延伸していても良いし、延伸しなくても良い。

10 未延伸フィルムもしくはシートは、例えば、キャストイングドラム上に溶融押出しすることによって得られる。

一軸延伸フィルムもしくはシートは、例えば、異なる2対のピンチロール間に通常、未延伸シートを挟み、シートを加熱した状態でその長さ方向に引っ張ることにより、一軸方向にのみ強く配向させて得られる。この場合引き

15 取り側のロールと繰り出し側のロールの回転速度比が延伸倍率となる。

二軸延伸フィルムもしくはシートは、通常、未延伸シートを、同時に又は逐次に二軸方向に引っ張ることによりその方向に配向させて得られる。また、逐次二軸延伸の場合、その延伸順序はシートを長手方向、幅方向の順としてもよく、この逆としてもよい。更に、同時二軸又は逐次二軸延伸において、

20 長手方向、幅方向の延伸を2回以上行うことも可能である。

フィルムもしくはシートの長手方向、幅方向の延伸倍率は目的とするフィルムもしくはシートの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することが可能であるが、好ましくは2.5～5.0倍とされる。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを高くしてもよく、同一としてもよい。

25 更に二軸延伸の後にシートもしくはフィルムの熱処理を行うことができる。この熱処理はオープン中、加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で

行うことができる。また、熱処理はフィルムもしくはシートをその長手方向及び／又は幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。

本発明のエラストマーフィルムもしくはシートは、上記製造法によって得られた熱可塑性エラストマーペレットを既知の方法により成形することによって製造することが出来るが、以下の理由から、上記２段階の熱可塑性エラストマーの製造に引き続いて、熔融状態の熱可塑性エラストマーをダイスを通して連続的に成形することが好ましい。

一番目の理由は、本発明のエラストマーフィルムもしくはシートを構成する熱可塑性エラストマーは吸湿しやすいため、ペレット化したあと別途成形するという方法では、均一な成形体を得るためにペレットの水分管理が非常に重要となり成形準備が煩雑になるためである。

二番目の理由は、エラストマーフィルムもしくはシートの柔軟性、透湿性を向上させるためにソフトセグメント量を増やしていった場合、ペレット同士の合着が発生しやすくなり、成形時のハンドリング性が低下してしまうためである。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の層は、単層であってもよいが、２層以上の多層であってもよい。

上記２層以上の多層としては、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等のいずれが積層されてもよい。

本発明の積層フィルムもしくはシートは、前述のエラストマーフィルムもしくはシートの少なくとも片面に布帛を積層したものであるが布帛の種類、積層手段は特に限定されるものではない。

本発明で用いる布帛は、不織布、織編物等があげられる。

上記不織布としては、特に限定されるものではないが、例えば、ニードルパンチ方式、スパンレース方式、スパンボンド方式或いはメルトブロー方式等の乾式工程で得られる不織布、抄紙方式等の湿式工程で得られる不織布、

乾式工程と湿式工程とを複合して得られる不織布、或いは上記両工程で得られる不織布の積層体等が挙げられる。

これらの不織布を構成する繊維としては、特に限定されるものではないが、例えば、綿、麻、羊毛等の天然繊維、セルロース系再生繊維、ポリアミド系、
5 ポリエステル系、ポリオレフィン系、ポリスチレン系、ポリアクリル系、ポリビニルアルコール系等の合成繊維、パルプ、ガラス繊維等の無機繊維等が挙げられる。これらの繊維は、単独或いは混合して使用することができる。中でも、ポリオレフィン系、ポリエステル系及びポリアミド系の合成繊維は、耐久性に優れているので好適に用いられる。

- 10 上記織編物としては、特に限定されないが、織物の場合は、平織り、綾織り、朱子織りという原組織のほか、変化組織や重ね織り組織があげられ、編み物の場合は、縦編み、横編み、丸編みなどがあげられる。

- これら織編物を構成する繊維としては、特に限定されるものではないが、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリアクリルニトリル系、ポリビニルアルコール系合成繊維やトリアセテートなどの半合成繊維、あるいはナイロン6
15 /木綿、ポリエチレンテレフタレート/木綿などの混紡繊維などがあげられる。

- 上記布帛は、特に限定されないが、弾性を有している方が好ましい。弾性を有している利点としては、例えば、衣料にした場合、体へのフィット感、
20 追随性がよく、非常に動作しやすいものとなる。

- 本発明の熱可塑性エラストマーによる布帛の被覆の方法は特に限定されないが、例えば、エラストマーフィルムもしくはシートと布帛とを接着剤を用いて接着する接着積層法、あるいは加熱により熱融着させる熱融着法等が挙げられる。中でも、工業的には、エラストマーフィルムもしくはシートの押
25 出成形に際して、上記エラストマーフィルムもしくはシートが熱融着性を有する間に、これに布帛を積層し、両者をロール等で押圧してラミネートする

押出ラミネート法が好適に用いられる。

このようにして本発明の透湿防水布帛が製造され、本発明の透湿防水布帛の透湿度は、J I S Z 0 2 0 8に準拠して測定される値である。

本発明の透湿防水布帛の透湿度は、 $2000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{時間}$ 以上であり、好ましくは $4000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{時間}$ 以上、より好ましくは $6000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{時間}$ 以上である。

上記透湿度が $2000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{時間}$ 未満では、十分な通気性が得られず、例えば、衣料用に用いた場合は、水蒸気が結露し、これが直接肌に接すると濡れ感やべとつき感といった不快感が高まりやすくなる。

10 本発明の透湿防水布帛の厚さは、余り薄いと破れ易く、余り厚くなると透湿度が低下するので、好ましくは $0.05 \sim 5\text{ mm}$ であり、より好ましくは $0.05 \sim 3\text{ mm}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 2\text{ mm}$ である。

本発明の医療用成形体は、本発明の熱可塑性エラストマーを一般に用いられるプレス成形、押出成形（チューブ成形、インフレーション成形、Tダイ成形など）射出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形、カレンダー成形、
15 溶液キャスト等の成形法により成形体とすることによって製造できる。成形温度は医療用成形体を構成するエラストマーの融点、成形方法によって異なるが 250°C 以下が適している。 250°C を超えると、エラストマーが分解し、強度が充分なエラストマーが得られにくい。

20 本発明の医療用成形体の形態は、例えばフィルム、シート、チューブ、バッグ又はそれらの器具の栓などの射出成形体である。

又、本発明は、ポリエーテル成分（A）が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマーにおいて、

- ①熱可塑性エラストマーの水膨潤率が $50 \sim 200$ 重量%であり、
- 25 ②熱可塑性エラストマーの 40°C における貯蔵弾性率が $1 \times 10^6\text{ Pa} \sim 25 \times 10^6\text{ Pa}$ であり、

③熱可塑性エラストマーのガラス転移温度が -20°C 以下である

ことを特徴とする熱可塑性エラストマーを提供する。

この発明の熱可塑性エラストマーは、水膨潤率が50~200重量%であることがこのましい。水膨潤率は、熱可塑性エラストマーに含まれるポリエーテル量及びポリエーテルと水との親和性の影響を大きく受ける。水膨潤率が50重量%よりも小さい場合、得られるエラストマーと水との親和性が低下し、透湿性が低下することがある。200重量%よりも大きい場合、吸湿時のエラストマー物性の低下が著しく、実用に耐えなくなることがある。より好ましくは、60~150重量%である。

10 熱可塑性エラストマーの水膨潤率は以下のように測定される。

①試験片(シート: $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$)を乾燥剤(シリカゲル)を入れたデシケータ中に入れ充分乾燥させた後、試験片の重量を測定する(W0)

②水温 23°C のイオン交換水中に24時間、試験片を浸漬した後、重量を測定する(W1)

15 ③水膨潤率 $= (W1 - W0) / W0 \times 100$ (重量%)

また本発明の熱可塑性エラストマーは、 40°C における貯蔵弾性率が 1×10^6 ~ $25 \times 10^6 \text{ Pa}$ であることが好ましい。貯蔵弾性率は熱可塑性エラストマーに含まれるポリエーテル量の影響を大きく受ける。貯蔵弾性率が $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ よりも小さい場合、十分な機械強度が得られにくい。逆に、貯蔵弾性率が $25 \times 10^6 \text{ Pa}$ よりも大きい場合、分子運動性が低くなり透湿性が低下することがある。好ましい貯蔵弾性率の範囲は、 5×10^6 ~ $15 \times 10^6 \text{ Pa}$ である。

この発明の熱可塑性エラストマーは、上記の製造方法によって製造されるか、あるいは上記の製造方法によって製造された熱可塑性エラストマーから上記①、②及び③の条件を満たす熱可塑性エラストマーを選択することにより容易に製造される。

本発明の熱可塑性エラストマーは、特定のポリエーテル成分からなるソフトセグメントを有することにより水との親和性を高めており、水分子の吸着を促進している。さらに、特定のガラス転移温度とソフトセグメント量を有することによりエラストマーの分子運動性を高めており、水分子の拡散を促進している。これらの分子設計により、従来にない非常に高い透湿性を有したエラストマー材料となる。さらに、脂肪族・脂環族のイソシアネートあるいはイソシアネート基が芳香族環に直接結合していないイソシアネートを用いることにより、耐光性にも優れたエラストマー材料となる。

また、本発明の熱可塑性エラストマーは、短鎖ポリエステル成分によって形成される結晶が架橋点を構成することにより、エラストマーとしての特性を示す。特に、分子中に短鎖ポリエステル成分リッチな部分とポリエーテル成分リッチな部分とから構成されており、短鎖ポリエステル成分のブロック性が高く、従来の同程度の柔軟性を示すポリエステル系熱可塑性エラストマーよりも短鎖ポリエステル成分が結晶し易く、その結果、強固な架橋点が形成され、柔軟性と高温での機械的特性とを両立したエラストマー材料となる。

繊維の吸水・吸湿性は繊維表面への水分子吸着に支配されており、放湿性は繊維中の水分子の拡散、低水蒸気圧側表面からの蒸発に支配されている。本発明において用いられる熱可塑性エラストマーは、特定のソフトセグメント組成を有することにより水との親和性を高めており、水分子の吸着を促進している。さらに、特定のガラス転移温度とソフトセグメント量を有することによりエラストマーの分子運動性を高めており、水分子の拡散を促進している。これらの分子設計により、本発明においては、上記熱可塑性エラストマーからなる繊維及び繊維からなる布帛は従来にない非常に高い吸水性及び放湿性を有した繊維及び布帛となる。

本発明のエラストマーフィルムもしくはシートは、特定のポリエーテル成分からなるソフトセグメントを有することにより水との親和性を高めており、

水分子の吸着を促進している。さらに、特定のガラス転移温度とソフトセグメント量を有することによりエラストマーの分子運動性を高めており、水分子の拡散を促進している。これらの分子設計により、従来にない非常に高い透湿性を有したエラストマー材料となる。

- 5 また、本発明のエラストマーフィルムもしくはシートを構成する熱可塑性エラストマーは、短鎖ポリエステル成分によって形成される結晶が架橋点を構成することにより、エラストマーとしての特性を示す。特に、分子中に短鎖ポリエステル成分リッチな部分とポリエーテル成分リッチな部分とから構成されており、短鎖ポリエステル成分のブロック性が高く、従来の同程度の
- 10 柔軟性を示すポリエステル系熱可塑性エラストマーよりも短鎖ポリエステル成分が結晶し易く、その結果、強固な架橋点が形成され、柔軟性と高温での機械的特性とを両立したエラストマー材料となる。

- 本発明の透湿防水布帛に積層する熱可塑性エラストマー組成物は、構成するポリエーテルの炭素／酸素原子比を2：0～2.5にすることにより、樹脂層の極性が高くなり、水との親和性が高くなり、高い透湿性を発揮する。
- 15 また、熱可塑性エラストマー中に占めるポリエーテル成分を50～95重量%、熱可塑性エラストマーのガラス転移温度を-20℃以下にすることにより、水蒸気の樹脂内の拡散性が向上し、高い透湿性を発揮する。

- 本発明の透湿防水布帛はこのような熱可塑性エラストマー組成物を積層する事により、高い透湿性と防水性とを有しており、衣料、テント類、靴類などの用途に有用である。
- 20

- 本発明の医療用成形体は、以下に示した特徴を有する熱可塑性エラストマーから構成されているので非常に高い水蒸気滅菌性を有した医療用成形体となる。構成する熱可塑性エラストマーは、特定のポリエーテル成分からなるソフトセグメントを有することにより水との親和性を高めており、水分子の吸着を促進している。さらに、特定のガラス転移温度とソフトセグメント量
- 25

とを有することによりエラストマーの分子運動性を高めており、水分子の拡散性を促進している。これらの分子設計により、従来にない非常に高い透湿性を有したエラストマー材料である。

また、構成する熱可塑性エラストマーは、短鎖ポリエステル成分によって
5 形成される結晶が架橋点を構成することにより、エラストマーとしての特性を示す。特に、分子中に短鎖ポリエステル成分リッチな部分とポリエーテル成分リッチな部分とから構成されており、短鎖ポリエステル成分のブロック性が高く、従来の同程度の柔軟性を示すポリエステル系熱可塑性エラストマーよりも短鎖ポリエステル成分が結晶し易く、その結果、強固な架橋点が形成され、柔軟性と高温での機械的特性とを両立したエラストマー材料である。
10 その結果、医療用成形体は、柔軟性、耐熱性、耐滅菌性にも優れたものとなる。

本発明の熱可塑性エラストマーは、特定の水膨潤率を有することにより水との親和性を高めており、水分子の吸着を促進している。さらに、特定の貯蔵弾性率並びにガラス転移温度を有することによりエラストマーの分子運動性を高めており、水分子の拡散を促進している。これらの分子設計により、
15 従来にない非常に高い透湿性を有したエラストマー材料となる。

また、本発明の熱可塑性エラストマーは、短鎖ポリエステル成分によって形成される結晶が架橋点を構成することにより、エラストマーとしての特性
20 を示す。特に、分子中に短鎖ポリエステル成分リッチな部分とポリエーテル成分リッチな部分とから構成されており、短鎖ポリエステル成分のブロック性が高く、従来の同程度の柔軟性を示すポリエステル系熱可塑性エラストマーよりも短鎖ポリエステル成分が結晶し易く、その結果、強固な架橋点が形成され、柔軟性と高温での機械的特性とを両立したエラストマー材料となる。

25 本発明の目的、課題のうち、柔軟性と高温での機械的特性、特に高温における耐へたり性に優れたエラストマー並びにその製造方法の提供は、上記し

た本発明をパート I の発明とし、下記するパート I I の発明によっても解決される。

5 なお、パート I 発明の具体的実施態様の説明には参考例 1～6、実施例 1～31、比較例 1～16 及び第 1～7 表が用いられており、パート I I 発明の具体的実施態様の説明には、実施例 32～35、比較例 21～22 及び第 11～12 表が使用されている。

従って、本発明の明細書のうち、以下より発明の具体的実施態様に至るまで全て本発明のパート I I の説明である。

10 パート I I の本発明は、上記に鑑み、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分とのブロック性が高く、柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での耐へたり性に優れたエステル系エラストマーの製造方法、エステル系エラストマー、アミド系エラストマーの製造方法、及び、アミド系エラストマーを提供することを目的とする。

パート I I 発明の課題と目的は以下の解決手段により達成される。

15 (1) ポリエステル (S) と分子の両末端に水酸基を有するポリマー (T) とが、一般式 (51)；

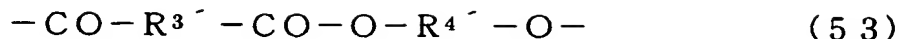


20 (式中、 R^1' は、炭素数 2～15 のアルキレン基、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-CH_2-$ 、又は、 $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ (但し、 $-C_6H_4-$ は、フェニレン基を表す。) を表す。) で表される基、又は、一般式 (52)；



25 (式中、 R^2' は、炭素数 2～15 のアルキレン基、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-CH_2-$ 、又は、 $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ (但し、 $-C_6H_4-$ は、フェニレン基を表す。) を表す。) で表される基からなるイソシアネート成分 (U) によって結合されてなるブロック共重合体であるエステル系エラストマーを得るためのエステル系エラストマーの製造方法であって、ポリエステル (S)

は、一般式 (53) ;



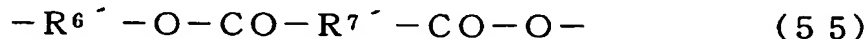
- (式中、 R^3 は、炭素数 6 ~ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基を表す。 R^4 は、炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなるものであり、分子の両末端に水酸基を有するポリマー (T) は、ガラス転移温度が 20℃ 以下、数平均分子量が 500 ~ 5000 であるものであり、
- 5 エステル系エラストマーは、ポリエステル (S) からなる成分が 100 重量部に対して、分子の両末端に水酸基を有するポリマー (T) からなる成分が 50 ~ 2000 重量部、イソシアネート成分 (U) が 10 ~ 100 重量部から構成されてなるものであり、エステル系エラストマーの製造工程は、①分子の両末端に水酸基を有するポリマー (T) とジイソシアネート化合物 (U') とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、②前記プレポリマーと
- 10 ポリエステル (S) とを反応させる工程の二段階の工程からなることを特徴とするエステル系エラストマーの製造方法。

- 15 (2) ポリマー (T) は、一般式 (54) ;



(式中、 R^5 は、炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなるポリエーテルであることを特徴とする (1) 記載のエステル系エラストマーの製造方法。

- 20 (3) ポリマー (T) は、一般式 (55) ;



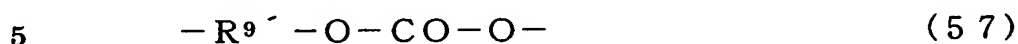
(式中、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなる脂肪族ポリエステルであることを特徴とする (1) 記載のエステル系エラストマーの製造方法。

- 25 (4) ポリマー (T) は、一般式 (56) ;



(式中、 R^8' は、炭素数 2～10 のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなるポリラクトンであることを特徴とする (1) 記載のエステル系エラストマーの製造方法。

(5) ポリマー (T) は、一般式 (57)；



(式中、 R^9' は、炭素数 2～10 のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなるポリカーボネートであることを特徴とする (1) 記載のエステル系エラストマーの製造方法。

(6) 上記 (1)、(2)、(3)、(4) 又は (5) 記載のエステル系エラストマーの製造方法により製造されてなることを特徴とするエステル系エラストマー。

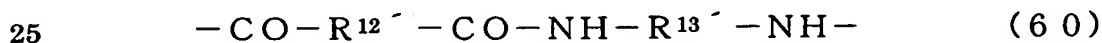
(7) ポリアミド (P) と分子の両末端に水酸基を有するポリマー (T) とが、一般式 (58)；



15 (式中、 $R^{10'}$ は、炭素数 2～15 のアルキレン基、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-CH_2-$ 、又は、 $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ (但し、 $-C_6H_4-$ は、フェニレン基を表す。) を表す。) で表される基、又は、一般式 (59)；



(式中、 $R^{11'}$ は、炭素数 2～15 のアルキレン基、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-CH_2-$ 、又は、 $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ (但し、 $-C_6H_4-$ は、フェニレン基を表す。) を表す。) で表される基からなるイソシアネート成分 (Q) によって結合されてなるブロック共重合体であるアミド系エラストマーを得るためのアミド系エラストマーの製造方法であって、ポリアミド (P) は、一般式 (60)；



(式中、 $R^{12'}$ 及び $R^{13'}$ は、同一又は異なって、炭素数 2～12 のアルキレ

ン基を表す。)で表される基、又は、下記一般式(61)；



(式中、 R^{14} は、炭素数2～12のアルキレン基を表す。)で表される基を繰り返す単位としてなるものであり、分子の両末端に水酸基を有するポリマー(T)は、ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500～5000であるものであり、アミド系エラストマーは、ポリアミド(P)からなる成分が100重量部に対して、分子の両末端に水酸基を有するポリマー(T)からなる成分が50～2000重量部、イソシアネート成分(Q)が10～100重量部から構成されてなるものであり、アミド系エラストマーの製造工程は、①分子の両末端に水酸基を有するポリマー(T)とジイソシアネート化合物(Q')とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、②前記プレポリマーとポリアミド(P)とを反応させる工程の二段階の工程からなることを特徴とするアミド系エラストマーの製造方法。

(8) ポリマー(T)は、一般式(54)；



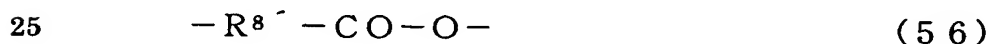
(式中、 R^5 は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。)で表される基を繰り返す単位としてなるポリエーテルであることを特徴とする(7)記載のアミド系エラストマーの製造方法。

(9) ポリマー(T)は、一般式(55)；



(式中、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、炭素数2～10のアルキレン基を表す。)で表される基を繰り返す単位としてなる脂肪族ポリエステルであることを特徴とする(7)記載のアミド系エラストマーの製造方法。

(10) ポリマー(T)は、一般式(56)；



(式中、 R^8 は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。)で表される基を

繰り返し単位としてなるポリラクトンであることを特徴とする (7) 記載のアミド系エラストマーの製造方法。

(11) ポリマー (T) は、一般式 (57)；

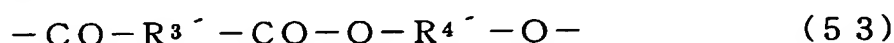


- 5 (式中、 R^9' は、炭素数 2～10 のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなるポリカーボネートであることを特徴とする (7) 記載のアミド系エラストマーの製造方法。

(12) 上記 (7)、(8)、(9)、(10) 又は (11) 記載のアミド系エラストマーの製造方法により製造されてなることを特徴とするアミド系エラ

- 10 トマー。

本発明において、ポリエステル (S) は、一般式 (53)；



(式中、 R^3' は、炭素数 6～12 の 2 価の芳香族炭化水素基を表す。 R^4' は、炭素数 2～8 のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてな

- 15 るものである。

上記ポリエステル (S) は、芳香族ジカルボン酸、それらのエステル形成誘導体と、低分子量ジオールとを反応させることによって得ることができる。

- 上記芳香族ジカルボン酸及びそれらのエステル形成誘導体としては特に限定されず、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタ
20 レンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、オルトフタル酸ジメチル、ナフタレンジカルボン酸ジメチル、パラフェニレンジカルボン酸ジメチル等が挙げられる。これらは
単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、本発明
により製造されてなるエステル系エラストマーの高温における耐へたり性が
25 大幅に向上することから、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸ジメチルが特に好ましい。

上記低分子量ジオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等が挙げられる。これらは
5 単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記ポリエステル(S)は、公知の方法によって重合することが可能である。例えば、テレフタル酸ジメチルエステルを過剰の低分子量ジオールとともに触媒の存在下において200℃で加熱しエステル交換反応を行い、これに引き続いて、減圧下240℃において重縮合反応を行うことにより、ポリ
10 エステル(S)を得ることができる。

上記ポリエステル(S)を得るための重合において、分子の両末端に水酸基を有するポリマー(T)との相溶性を向上させるために、分子の両末端に水酸基を有するポリオールを用いてもよい。

上記分子の両末端に水酸基を有するポリオールとしては特に限定されず、
15 例えば、ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500~5000であるものが好ましい。このようなポリオールとしては、例えば、ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、ポリラクトン、ポリカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、ポリマー(T)と同成分のポリオールを用いることが特に好ましい。

20 上記ポリエステル(S)において上記分子の両末端に水酸基を有するポリオールからなる成分が占める割合としては特に限定されず、例えば、上記ポリエステル(S)中の5~50重量%であることが好ましい。5重量%未満であると、ポリマー(T)との相溶性を向上させる効果が小さくなる。50重量%を超えると、ポリエステル(S)の融点が低くなり、エステル系エラストマーの高温での機械強度に悪影響を与えることがある。特に好ましくは、
25 10~30重量%である。

上記ポリエステル(S)の数平均分子量としては特に限定されず、例えば、500～5000であることが好ましい。500未満であると、エステル系エラストマーのブロック性が低くなり高温での機械的強度に悪影響を与えることがある。5000を超えると、ポリマー(T)との相溶性が低くなるため、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のエラストマーが得られないことがある。より好ましくは、1000～3000である。

上記ポリエステル(S)の固有粘度としては特に限定されず、例えば、0.05～0.5であることが好ましい。0.05未満であると、エステル系エラストマーのブロック性が低くなり高温での機械的強度に悪影響を与えることがある。0.5を超えると、ポリマー(T)との相溶性が低くなるため、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のエラストマーが得られないことがある。より好ましくは、0.1～0.3である。なお、本明細書中において、固有粘度とは、オルトクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した値であることを意味する。

本発明において、分子の両末端に水酸基を有するポリマー(T)は、ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500～5000であるものである。上記ポリマー(T)のガラス転移温度が20℃を超えると、得られるエステル系エラストマーが硬くなり、良好なゴム弾性を有するエラストマーが得られない。好ましくは、0℃以下であり、より好ましくは、-20℃以下である。

上記ポリマー(T)の数平均分子量が500未満であると、得られるエステル系エラストマーの柔軟性が失われ、5000を超えると、ジイソシアネート化合物(U')との反応性が低くなり、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のエラストマーが得られない。好ましくは、500～3000であり、より好ましくは、500～2000である。

上記ポリマー(T)としては、上記の条件を満たすものであれば特に限定

されず、例えば、ポリエーテル、ポリラクトン、脂肪族ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリアクリレート、ポリシロキサン等が好ましい。これらの中でも、その反応性が特に優れていることから、ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、ポリラク
 5 ン、ポリカーボネートがより好ましい。

上記ポリマー (T) として好適なポリエーテルとしては特に限定されず、例えば、一般式 (54) ;



(式中、 $R^{5'}$ は、炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基を表す。) で表される基を
 10 繰り返し単位としてなるポリエーテルであることが好ましい。

上記一般式 (54) で表される基を繰り返し単位としてなるポリエーテルとしては特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ 1, 3 - プロピレングリコール、ポリ 1, 2 - プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等が挙げられる。これら
 15 の中でも、機械的特性、耐候性に優れることから、ポリテトラメチレングリコールが好ましく、市販品としては、例えば、BASF 社製「PTHF」(商品名)、三菱化学社製「PTMG」(商品名) 等が挙げられる。

上記ポリエーテルの数平均分子量は、500 ~ 5000 であることが好ましい。500 未満であると、得られるエステル系エラストマーの柔軟性が失
 20 われることがあり、5000 を超えると、ジイソシアネート化合物 (U') との反応性が低くなり、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のエラストマーが得られにくい。より好ましくは、500 ~ 3000 であり、更に好ましくは、500 ~ 2000 である。

上記ポリマー (T) として好適な脂肪族ポリエステルとしては特に限定さ
 25 れず、例えば、一般式 (55) ;



(式中、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、炭素数 2～10 のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなる脂肪族ポリエステルであることが好ましい。

上記一般式 (55) で表される基を繰り返し単位としてなる脂肪族ポリエ
5 ステルとしては特に限定されず、例えば、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを重縮合反応することによって得られるもの等が挙げられる。

上記脂肪族ジカルボン酸としては特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。また、生成するエステル系エラス
10 トマーから得られる成形体の物性を損なわない範囲でその他の各種ジカルボン酸を併用することができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

上記脂肪族ジオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタ
15 ンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等が挙げられる。また、生成するエステル系エラストマーから得られる成形体の物性を損なわない範囲でその他の各種ジオールを併用することができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

20 上記脂肪族ポリエステルとして、市販品としては、例えば、日本ポリウレタン社製「ニッポラン 4009」、「ニッポラン 4010」、「ニッポラン 4070」(いずれも商品名) 等が挙げられる。

上記脂肪族ポリエステルの数平均分子量は、500～5000 であることが好ましい。500 未満であると、得られるエステル系エラストマーの柔軟
25 性が失われやすく、5000 を超えると、ジイソシアネート化合物 (U') との反応性が低くなり、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、充分

な強度のエラストマーが得られにくい。より好ましくは、500～3000であり、更に好ましくは、500～2000である。

上記ポリマー (T) として好適なポリラクトンとしては特に限定されず、例えば、一般式 (56)；



(式中、 R^8 は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなるポリラクトンであることが好ましい。

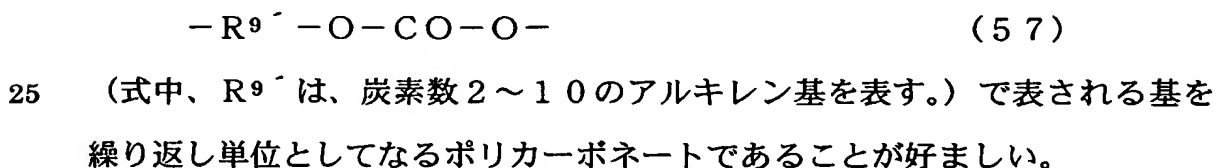
上記一般式 (56) で表される基を繰り返し単位としてなるポリラクトンとしては特に限定されず、例えば、ラクトンを開環重合することによって得られるもの等が挙げられる。

上記ラクトンとしては特に限定されず、例えば、炭素数が3～10のものが好ましく用いられる。特にカプロラクトンが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記ポリラクトンとして、市販品としては、例えば、ユニオンカーバイド社製「TONEポリオール」(商品名) 等が挙げられる。

上記ポリラクトンの数平均分子量は、500～5000であることが好ましい。500未満であると、得られるエステル系エラストマーの柔軟性が失われやすく、5000を超えると、ジイソシアネート化合物 (U') との反応性が低くなり、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のエラストマーが得られにくい。より好ましくは、500～3000であり、更に好ましくは、500～2000である。

上記ポリマー (T) として好適なポリカーボネートとしては特に限定されず、例えば、一般式 (57)；



上記一般式(57)で表される基を繰り返し単位としてなるポリカーボネートとしては特に限定されず、例えば、脂肪族カーボネートを開環重合することによって得られるもの等が挙げられる。

上記脂肪族カーボネートとしては特に限定されず、例えば、炭素数が4～
5 10のものが好ましく用いられる。特にプロピレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネートが好ましい。

上記ポリカーボネートとして、市販品としては、例えば、日本ポリウレタン社製「ニッポラン981」(商品名)等が挙げられる。

上記ポリカーボネートの数平均分子量は、500～5000であることが
10 好ましい。500未満であると、得られるエステル系エラストマーの柔軟性が失われやすく、5000を超えると、ジイソシアネート化合物(U')との反応性が低くなり、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のエラストマーが得られにくい。より好ましくは、500～3000であり、更に好ましくは、500～2000である。

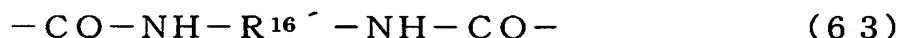
15 本発明におけるエステル系エラストマーは、上記ポリエステル(S)と上記分子の両末端に水酸基を有するポリマー(T)とが、イソシアネート成分(U)によって結合されてなるブロック共重合体である。

上記ポリエステル(S)と上記分子の両末端に水酸基を有するポリマー(T)とが、イソシアネート成分(U)によって結合されてなるブロック共重合体
20 であるエステル系エラストマーを得るためには、ポリエステル(S)及び分子の両末端に水酸基を有するポリマー(T)と、下記一般式(62)で表されるジイソシアネート化合物(U')とを反応させればよい。

上記ポリエステル(S)及び上記ポリマー(T)は、通常、両末端に水酸基を有するが、一部カルボキシル基を有してもよい。このとき、ジイソシア
25 ネート化合物(U')と反応する末端官能基が両方とも水酸基の場合は、下記一般式(51)で表される基からなるイソシアネート成分(U)によって

結合され、また、一方の末端官能基が水酸基でもう一方の末端官能基がカルボキシル基の場合は、下記一般式 (5 2) で表される基からなるイソシアネート成分 (U) によって結合される。

5 なお、ポリエステル (S) 及びポリマー (T) における末端官能基において、カルボキシル基とカルボキシル基とである場合は、下記一般式 (6 3) で表される基からなるイソシアネート成分によって結合される部分も少量含まれると考えられる。



上記一般式 (5 1)、(5 2)、(6 2) 及び (6 3) において、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{15'}$ 及び $R^{16'}$ は、炭素数 2～15 のアルキレン基、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-CH_2-$ 、又は、 $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ (但し、 $-C_6H_4-$ は、フェニレン基を表す。) を表す。また、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{15'}$ 及び $R^{16'}$ は、アルキル置換フェニレン基、アルキレン基とフェニレン基とを組み合わせたもの等であってよい。

上記ジイソシアネート化合物 (U') は、同一分子内に 2 個のイソシアネート基を有する化合物であればその構造は特に限定されない。また、得られる
20 エステル系エラストマーの流動性が保たれる範囲で、3 個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いてもよい。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

上記ジイソシアネート化合物 (U') としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；1, 2-エチレンジイソシアネート、1, 3-プロピレンジイソシアネ
25

ート、1, 4-ブタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加した4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

本発明におけるエステル系エラストマーは、ポリエステル（S）からなる成分が100重量部に対して、ポリマー（T）からなる成分が50～2000重量部、イソシアネート成分（U）が10～100重量部から構成されるものである。

10 ポリマー（T）からなる成分の量が50重量部未満であると、エステル系エラストマーは十分な柔軟性が得られず、2000重量部を超えると、十分な機械強度が得られない。好ましくは200～1000重量部である。

15 イソシアネート成分（U）の量が10重量部未満であると、エステル系エラストマーは高分子量体にはならず機械強度が低いものになってしまう。100重量部を超えると、エステル系エラストマーの柔軟性は劣ったものとなる。好ましくは30～70重量部である。

20 本発明のエステル系エラストマーの製造方法において、エステル系エラストマーの製造工程は、①分子の両末端に水酸基を有するポリマー（T）とジイソシアネート化合物（U'）とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、②上記プレポリマーとポリエステル（S）とを反応させる工程の二段階の工程からなることを特徴とする。

本発明の製造方法の利点は、次の二点である。

25 （1）通常、異なったポリマー成分は、相溶性が不十分なため、お互いに反応させることは困難である。例えば、本発明で用いるポリエステル（S）とポリマー（T）とジイソシアネート化合物（U'）との反応を、3成分を同時に混合して反応させた場合、通常の場合では、ポリエステル（S）とポリ

マー（T）とは結合せずに、ポリエステル（S）同士、或いはポリマー（T）同士がジイソシアネート化合物（U'）によって鎖延長反応するだけであり、この二種のポリマーのブレンド体が生成し、ブロック共重合体を得ることはできない。ところが、本発明の製造方法によれば、ポリマー（T）からなる
5 プレポリマーの末端イソシアネート基とポリエステル（S）とを確実に反応させることができ、ブロック共重合体を得ることができる。このとき、後述のように、反応性を向上させるためには反応設備、反応温度が重要な因子となる。

（2）二段階目の工程において、プレポリマーに対してモル量で過剰のポリエステル（S）を反応させることによって、末端がハードセグメントである
10 ポリエステルで封止されたブロック共重合体を得ることができる。

エラストマーとしての物性は、ブロック共重合体の末端の種類で大きく異なる。末端がソフトセグメントであるポリマー（T）からなるセグメントの場合は、このセグメントがゴム弾性の発現に全く寄与しないだけでなく、ハードセグメント結晶の融点が低下し、エラストマーとして耐クリープ性、高温での機械的強度が低下すると考えられる。末端がハードセグメントの場合は、逆に、エラストマーとして耐クリープ性、高温での機械的強度が向上すると考えられる。本発明の製造方法は、末端がエラストマーとしての耐クリープ性、高温での機械的強度の向上が期待できるハードセグメントであるポ
15 リエステルで封止されたブロック共重合体を得るのに適している。

本発明の製造方法の詳細を以下に説明する。

まず、一段階目の工程では、ポリマー（T）に対してモル量で過剰のジイソシアネート化合物（U'）を反応させることが好ましい。ジイソシアネート化合物（U'）のモル量は、ポリマー（T）に対して、1. 1～2. 2倍
25 が特に好ましい。1. 1倍未満であると、生成するプレポリマーの両末端が完全にイソシアネート化できずに二段階目の反応を阻害することがある。2.

2 倍を超えると、未反応のジイソシアネート化合物 (U') が残るため、二段階目の反応時に副反応を引き起こすことがある。より好ましくは、1. 2 ~ 2. 0 倍である。

上記一段目の工程において、反応温度は、100 ~ 240℃が好ましい。

- 5 100℃未満であると、十分に反応が進行しないことがあり、240℃を越えると、ポリマー (T) が分解する。より好ましくは、120℃ ~ 160℃である。

- 10 上記二段階目の工程では、プレポリマーに対して、モル量で0. 9 ~ 3. 0 倍のポリエステル (S) を混合して反応させる。末端がハードセグメントであるポリエステルで封止されたブロック共重合体を得るためには、プレポリマーに対して、モル量で過剰のポリエステル (S) を反応させることが好ましい。ポリエステル (S) のモル量は、プレポリマーに対して、1. 2 ~ 3. 0 倍であることが特に好ましい。1. 2 倍未満であると、末端がソフトセグメントのブロック共重合体の一部生成することがある。3. 0 倍を超え
15 ると、エステル系エラストマーの柔軟性が劣ったものとなることがある。より好ましくは、1. 25 ~ 2. 0 倍である。

- 20 得られるブロック共重合体の構造は、ポリエステル (S) とポリマー (T) との組成比で制御することが可能である。例えば、ハードセグメントをA、ソフトセグメントをBとして表すと、ポリエステル (S) のモル量がプレポリマーに対して2 倍である場合、ABA型のブロック共重合体得られる。また、ポリエステル (S) のモル量がプレポリマーに対して1. 5 倍の場合、ABABA型のブロック共重合体得られる。更に、ポリエステル (S) のモル量がプレポリマーに対して1. 25 倍の場合、ABABABABA型のブロック共重合体得られる。

- 25 上述した方法で得た末端がハードセグメントであるポリエステルで封止されたブロック共重合体と、ジイソシアネート化合物 (U') とを反応させ、

更に高分子量化することによって、耐クリープ性、高温での機械的強度が非常に優れたエステル系エラストマーを得ることができる。

末端がハードセグメントであることにこだわらなければ、高分子量のエステル系エラストマーを得るためには、プレポリマーに対して、モル量で0.

- 5 9～1.2倍のポリエステル(S)を反応させることが好ましい。0.9倍未満又は1.2倍を超えると、分子量を増大させにくい。

- 上記二段階目の反応において、両末端が完全にイソシアネート化できていないプレポリマーを用いる場合は、ポリエステル(S)にモル量で過剰のジイソシアネート化合物(U')を予め反応させて得られる両末端にイソシアネート基を有するポリエステル(S)の反応物と、上記プレポリマーとを反応させることによって、高分子量のエステル系エラストマーを得ることができる。この一連の反応で用いるジイソシアネート化合物(U')のモル量は、ポリマー(T)及びポリエステル(S)のモル量の合計に対して、0.9～1.2倍であることが好ましい。0.9倍未満又は1.2倍を超えると、分子量を増大させにくい。
- 10
15

- 上記二段目の工程において、反応温度は、180～260℃が好ましい。180℃未満であると、ポリエステル(S)が熔融しないため、反応が困難であり、高分子量のポリマーを得にくく、260℃を超えると、プレポリマー及びジイソシアネート化合物(U')が分解し、強度が充分なポリマーを得にくい。より好ましくは、200～240℃である。
- 20

- 本発明の製造方法においては、上記反応時に触媒を用いることができる。上記触媒としては、例えばジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリエチレンアミン、ジエチレンアミン、トリエチルアミン、ナフテン酸金属塩、オクチル酸金属塩、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、酢酸カルシウム、二酸化ゲルマニ
- 25

ウム、三酸化アンチモン等が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記反応方法は、バルク反応によることが好ましい。この反応方法によって、特に二段階目の反応性が向上する。また、反応設備として、押出機を用
5 いることができる。

上記押出機としては、同方向二軸押出機が好ましい。この設備を使うことによって、特に二段階目の反応性が向上する。また、一段階目と二段階目との反応を連続的に行うため、タンデム型の押出機を用いることが好ましい。

本発明のエステル系エラストマーの製造方法には、安定剤が使用されてよい。
10 い。また、本発明のエステル系エラストマーの製造方法により製造されてなるエステル系エラストマーに、安定剤が添加されてよい。

上記安定剤としては特に限定されず、例えば、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3, 9-ビス{2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、2-*t*-ブチル- α -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-*p*-クメニルビス(*p*-ノニルフェニル)
15 ホスファイト、ジミリスチル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスチリルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル 3, 3'-チオジプロピオネート等の熱安定剤等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

25 本発明(2)は、本発明(1)のエステル系エラストマーの製造方法により製造されてなることを特徴とするエステル系エラストマーである。

本発明（２）のエステル系エラストマーは、本発明（１）のエステル系エラストマーの製造方法により製造されてなるものであり、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分とのブロック性が高く、柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での耐へたり性などに優れたものである。

- 5 本発明（２）のエステル系エラストマーは、製造時又は製造後に実用性を損なわない範囲で、繊維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、無機物、高級脂肪酸塩等の添加剤を添加してもよい。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

- 10 上記繊維としては特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ポロン繊維、炭化けい素繊維、アルミナ繊維、アモルファス繊維、シリコン・チタン・炭素系繊維等の無機繊維；アラミド繊維等の有機繊維等が挙げられる。

上記無機充填剤としては特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等が挙げられる。

- 15 上記難燃剤としては特に限定されず、例えば、ヘキサブロモシクロドデカン、トリスー（２，３－ジクロロプロピル）ホスフェート、ペンタブロモフェニルアリルエーテル等が挙げられる。

- 20 上記紫外線吸収剤としては特に限定されず、例えば、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－２’－カルボキシベンゾフェノン、２，４，５－トリヒドロキシブチロフェノン等が挙げられる。

上記帯電防止剤としては特に限定されず、例えば、N，N－ビス（ヒドロキシエチル）アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルファネート等が挙げられる。

- 25 上記無機物としては特に限定されず、例えば、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素等が挙げられる。

上記高級脂肪酸塩としては特に限定されず、例えば、ステアリン酸ナトリ

ウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。

本発明（２）のエステル系エラストマーは、その他の熱可塑性樹脂、ゴム成分等と混合してその性質を改質して使用してもよい。

上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン、変
5 性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステル等が挙げられる。

上記ゴム成分としては特に限定されず、例えば、天然ゴム、スチレンーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、エチレンープロピレン共重合体（EPM、EPDM）、
10 ポリクロロプレン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

本発明（２）のエステル系エラストマーは、一般に用いられるプレス成形、
15 押出成形、射出成形、ブロー成形等の成形法により成形体とすることができる。成形温度はエステル系エラストマーの融点、成形方法によって異なるが、
160～280℃が適している。160℃未満であると、エステル系エラストマーの流動性が低くなるため、均一な成形品が得られにくく、280℃を超えると、エステル系エラストマーが分解し、強度が充分なエステル系エラ
20 ストマーが得られにくい。

本発明（２）のエステル系エラストマーを用いて得られた成形品は、例えば、自動車部品、電気及び電子部品、工業部品、スポーツ用品、メディカル用品等に好適に用いられる。

上記自動車部品としては特に限定されず、例えば、等速ジョイントブーツ、
25 ラックアンドピニオンブーツ等のブーツ類；ボールジョイントシール；安全ベルト部品；バンパーフェイス；エンブレム；モール等が挙げられる。

上記電気及び電子部品としては特に限定されず、例えば、電線被覆材、ギア類、ラバースイッチ、メンブレンスイッチ、タクトスイッチ、Ｏーリング等が挙げられる。

- 上記工業部品としては特に限定されず、例えば、油圧ホース、コイルチューブ、シール材、パッキン、Ｖベルト、ロール、防振制振材料、ショックアブソーバー、カップリング、ダイヤフラム、ボンド磁石のバインダー等が挙げられる。

上記スポーツ用品としては特に限定されず、例えば、靴底、球技用ボール等が挙げられる。

- 10 上記メディカル用品としては特に限定されず、例えば、輸液、輸血用のバッグ等の容器類、輸液セット用チューブ、輸血回路用チューブ、カテーテル等のチューブ類、又はこれらの器具の栓等が挙げられる。

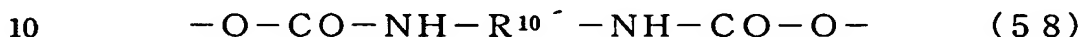
- 上記用途の他、弾性繊維、弾性シート、複合シート、フィルム、複合フィルム、フォーム、ホットメルト接着剤、バインダー、他の樹脂とのアロイ用
15 素材等としても好適に用いることができる。

本発明（２）のエステル系エラストマーは、以下の理由から柔軟性、高温物性に優れている。

- 即ち、通常、異なったポリマー成分は相溶性が不十分なため、お互いに反応させることは困難であるが、本発明１において、ハードセグメント構成成分であるポリエステル（Ｓ）とソフトセグメント構成成分であるポリマー（Ｔ）
20 を用い、ジイソシアネート化合物（Ｕ'）との反応制御によって、ポリエステル（Ｓ）とソフトセグメント構成成分であるポリマー（Ｔ）とを結合することを可能とした。この結果、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分とのブロック性が高いエステル系エラストマーが生成することとなる。エ
25 ステル系エラストマーにおいては、ポリエステル成分によって形成される結晶が架橋点を構成することによりエラストマーとしての特性を示す。本発明

(2) のエステル系エラストマーは、分子中に、ポリエステルリッチな部分とソフトセグメントリッチな部分とから構成されており、従来の同程度の柔軟性を示すエステル系エラストマーよりもポリエステル成分が結晶化しやすく、その結果、強固な架橋点が形成され、高温での機械特性に優れたエラストマー材料となる。更に、ソフトセグメントリッチな部分が存在することにより、架橋点間分子量が増大し、その結果、柔軟性に富んだエラストマー材料となる。

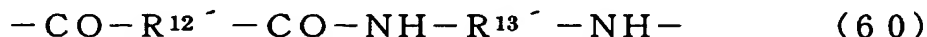
本発明(3)は、ポリアミド(P)と分子の両末端に水酸基を有するポリマー(T)とが、一般式(58)；



(式中、 $R^{10'}$ は、炭素数2～15のアルキレン基、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-CH_2-$ 、又は、 $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ (但し、 $-C_6H_4-$ は、フェニレン基を表す。)を表す。)で表される基、又は、一般式(59)；



15 (式中、 $R^{11'}$ は、炭素数2～15のアルキレン基、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-CH_2-$ 、又は、 $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ (但し、 $-C_6H_4-$ は、フェニレン基を表す。)を表す。)で表される基からなるイソシアネート成分(Q)によって結合されてなるブロック共重合体であるアミド系エラストマーを得るためのアミド系エラストマーの製造方法であって、ポリアミド(P)は、一般式(60)；



(式中、 $R^{12'}$ 及び $R^{13'}$ は、同一又は異なって、炭素数2～12のアルキレン基を表す。)で表される基、又は、下記一般式(61)；



25 (式中、 $R^{14'}$ は、炭素数2～12のアルキレン基を表す。)で表される基を繰り返し単位としてなるものであり、分子の両末端に水酸基を有するポリマ

ー (T) は、ガラス転移温度が 20℃以下、数平均分子量が 500～5000 であるものであり、アミド系エラストマーは、ポリアミド (P) からなる成分が 100 重量部に対して、分子の両末端に水酸基を有するポリマー (T) からなる成分が 50～2000 重量部、イソシアネート成分 (Q) が 10～100 重量部から構成されてなるものであり、アミド系エラストマーの製造工程は、①分子の両末端に水酸基を有するポリマー (T) とジイソシアネート化合物 (Q') とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、②上記プレポリマーとポリアミド (P) とを反応させる工程の二段階の工程からなることを特徴とするアミド系エラストマーの製造方法である。

10 本発明 (3) において、ポリアミド (P) は、一般式 (60)；



(式中、 $\text{R}^{12'}$ 及び $\text{R}^{13'}$ は、同一又は異なって、炭素数 2～12 のアルキレン基を表す。) で表される基、又は、下記一般式 (61)；



15 (式中、 $\text{R}^{14'}$ は、炭素数 2～12 のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなるものである。

上記ポリアミド (P) は、ジアミンとジカルボン酸との重縮合、又は、ラクタムの開環重合によって得ることができる。

上記ジアミンとしては特に限定されず、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

上記ジカルボン酸としては特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。また、生成するアミド系エラストマーから得られる成形体の物性を損なわない範囲でその他の各種ジカルボン酸を併用

することができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記ラクタムとしては特に限定されず、例えば、バレロラクタム、カプロラクタム、ドデカラクタム等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、

5 2種以上を併用してもよい。

上記ポリアミド(P)は、公知の方法によって重合することが可能である。

例えば、ヘキサメチレンジアミンを等当量のジカルボン酸とともに触媒の存在下において260℃で加熱し重縮合反応を行うことにより、ポリアミド

(P)を得ることができる。また、ε-カプロラクタムを触媒の存在下において260℃で加熱し開環重合を行うことにより、ポリアミド(P)を得ることができる。

上記の方法によって得られたポリアミド(P)としては特に限定されず、例えば、4-ナイロン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6,10-ナイロン、6,12-ナイロン等が挙げられる。

15 上記ポリアミド(P)を得るための重合において、分子の両末端に水酸基を有するポリマー(T)との相溶性を向上させるために、分子の両末端に水酸基を有するポリオールを用いてもよい。

上記分子の両末端に水酸基を有するポリオールとしては特に限定されず、例えば、ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500~5000であるものが好ましい。このようなポリオールとしては、例えば、ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、ポリラクトン、ポリカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、ポリマー(T)と同成分のポリオールを用いることが特に好ましい。

25 上記ポリアミド(P)において上記分子の両末端に水酸基を有するポリオールからなる成分が占める割合としては特に限定されず、例えば、上記ポリアミド(P)中の5~50重量%であることが好ましい。5重量%未満であ

ると、ポリマー（Ｔ）との相溶性を向上させる効果が小さくなる。５０重量％を超えると、ポリアミド（Ｐ）の融点が低くなり、アミド系エラストマーの高温での機械強度に悪影響を与えることがある。特に好ましくは、１０～３０重量％である。

- ５ 上記ポリアミド（Ｐ）の数平均分子量としては特に限定されず、例えば、５００～５０００であることが好ましい。５００未満であると、アミド系エラストマーのブロック性が低くなり高温での機械的強度に悪影響を与えることがある。５０００を超えると、ポリマー（Ｔ）との相溶性が低くなるため、アミド系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のエラストマーが得られにくい。より好ましくは、１０００～３０００である。

- 上記ポリアミド（Ｐ）の固有粘度としては特に限定されず、例えば、０．０５～０．５であることが好ましい。０．０５未満であると、アミド系エラストマーのブロック性が低くなり高温での機械的強度に悪影響を与えることがある。０．５を超えると、ポリマー（Ｔ）との相溶性が低くなるため、アミド系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度のエラストマーが得られにくい。より好ましくは、０．１～０．３である。

- 本発明（３）において、分子の両末端に水酸基を有するポリマー（Ｔ）は、ガラス転移温度が２０℃以下、数平均分子量が５００～５０００であるものである。このようなポリマー（Ｔ）としては、本発明１において説明したものと同様のものが挙げられる。

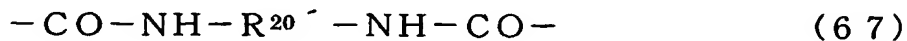
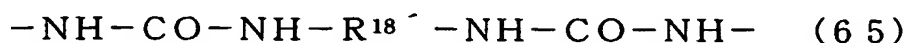
本発明（３）におけるアミド系エラストマーは、上記ポリアミド（Ｐ）と上記分子の両末端に水酸基を有するポリマー（Ｔ）とが、イソシアネート成分（Ｑ）によって結合されてなるブロック共重合体である。

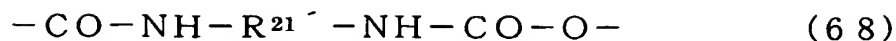
- 上記ポリアミド（Ｐ）と上記分子の両末端に水酸基を有するポリマー（Ｔ）とが、イソシアネート成分（Ｑ）によって結合されてなるブロック共重合体であるアミド系エラストマーを得るためには、ポリアミド（Ｐ）及び分子の

両末端に水酸基を有するポリマー (T) と、下記一般式 (64) で表されるジイソシアネート化合物 (Q') とを反応させればよい。

- 上記ポリアミド (P) は、通常、両末端にアミノ基を有するものが好ましいが、一部カルボキシル基や水酸基を有してもよい。また、上記ポリマー (T) は、通常、両末端に水酸基を有するが、一部カルボキシル基やアミノ基を有してもよい。このとき、ジイソシアネート化合物 (Q') と反応する末端官能基が両方とも水酸基の場合は、下記一般式 (58) で表される基からなるイソシアネート成分 (Q) によって結合され、また、一方の末端官能基がアミノ基でもう一方の末端官能基が水酸基の場合は、下記一般式 (59) で表される基からなるイソシアネート成分 (Q) によって結合される。

- なお、ポリアミド (P) 及びポリマー (T) における末端官能基において、アミノ基とアミノ基とである場合は、下記一般式 (65) で表される基からなるイソシアネート成分によって結合される部分も少量含まれると考えられる。アミノ基とカルボキシル基とである場合は、下記一般式 (66) で表される基からなるイソシアネート成分によって結合される部分も少量含まれると考えられる。カルボキシル基とカルボキシル基とである場合は、下記一般式 (67) で表される基からなるイソシアネート成分によって結合される部分も少量含まれると考えられる。





上記一般式 (58)、(59)、(64)、(65)、(66)、(67) 及び (68) において、 $\text{R}^{10'}$ 、 $\text{R}^{11'}$ 、 $\text{R}^{17'}$ 、 $\text{R}^{18'}$ 、 $\text{R}^{19'}$ 、 $\text{R}^{20'}$ 及び $\text{R}^{21'}$ は、炭素数 2～15 のアルキレン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、又は、
 5 $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (但し、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は、フェニレン基を表す。) を表す。

また、 $\text{R}^{10'}$ 、 $\text{R}^{11'}$ 、 $\text{R}^{17'}$ 、 $\text{R}^{18'}$ 、 $\text{R}^{19'}$ 、 $\text{R}^{20'}$ 及び $\text{R}^{21'}$ は、アルキル置換フェニレン基、アルキレン基とフェニレン基とを組み合わせたもの等であってもよい。

10 上記ジイソシアネート化合物 (Q') は、本発明 1 において説明したジイソシアネート化合物 (U') と同様のものが挙げられる。

本発明 (3) におけるアミド系エラストマーは、ポリアミド (P) からなる成分が 100 重量部に対して、ポリマー (T) からなる成分が 50～2000 重量部、イソシアネート成分 (Q) が 10～100 重量部から構成されてなるものである。
 15

ポリマー (T) からなる成分の量が 50 重量部未満であると、アミド系エラストマーは十分な柔軟性が得られず、2000 重量部を超えると、十分な機械強度が得られない。好ましくは 200～1000 重量部である。

イソシアネート成分 (Q) の量が 10 重量部未満であると、アミド系エラストマーは高分子量体にはならず機械強度が低いものになってしまう。100 重量部を超えると、アミド系エラストマーの柔軟性は劣ったものとなる。
 20 好ましくは 30～70 重量部である。

本発明 (3) のアミド系エラストマーの製造方法において、アミド系エラストマーの製造工程は、①分子の両末端に水酸基を有するポリマー (T) と
 25 ジイソシアネート化合物 (Q') とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、②上記プレポリマーとポリアミド (P) とを反応させる工程の二

段階の工程からなることを特徴とする。

本発明（３）の製造方法の利点は、次の二点である。

（１）通常、異なったポリマー成分は、相溶性が不十分なため、お互いに反応させることは困難である。例えば、本発明（３）で用いるポリアミド（P）とポリマー（T）とジイソシアネート化合物（Q'）との反応を、3成分を同時に混合して反応させた場合、通常の場合では、ポリアミド（P）とポリマー（T）とは結合せずに、ポリアミド（P）同士、或いはポリマー（T）同士がジイソシアネート化合物（Q'）によって鎖延長反応するだけであり、この二種のポリマーのブレンド体が生成し、ブロック共重合体を得ることはできない。ところが、本発明（３）の製造方法によれば、ポリマー（T）からなるプレポリマーの末端イソシアネート基とポリアミド（P）とを確実に反応させることができ、ブロック共重合体を得ることができる。このとき、後述のように、反応性を向上させるためには反応設備、反応温度が重要な因子となる。

（２）二段階目の工程において、プレポリマーに対してモル量で過剰のポリアミド（P）を反応させることによって、末端がハードセグメントであるポリアミドで封止されたブロック共重合体を得ることができる。

エラストマーとしての物性は、ブロック共重合体の末端の種類で大きく異なる。末端がソフトセグメントであるポリマー（T）からなるセグメントの場合は、このセグメントがゴム弾性の発現に全く寄与しないだけでなく、ハードセグメント結晶の融点が低下し、エラストマーとして耐クリープ性、高温での機械的強度が低下すると考えられる。末端がハードセグメントの場合は、逆に、エラストマーとして耐クリープ性、高温での機械的強度が向上すると考えられる。本発明（３）の製造方法は、末端がエラストマーとしての耐クリープ性、高温での機械的強度の向上が期待できるハードセグメントであるポリアミドで封止されたブロック共重合体を得るのに適している。

本発明（３）の製造方法の詳細を以下に説明する。

まず、一段階目の工程では、ポリマー（Ｔ）に対してモル量で過剰のジイソシアネート化合物（Ｑ'）を反応させることが好ましい。ジイソシアネート化合物（Ｑ'）のモル量は、ポリマー（Ｔ）に対して、１．１～２．２倍
5 が特に好ましい。１．１倍未満であると、生成するプレポリマーの両末端が完全にイソシアネート化できずに二段階目の反応を阻害する。２．２倍を超えると、未反応のジイソシアネート化合物（Ｑ'）が残るため、二段階目の反応時に副反応を引き起こす。より好ましくは、１．２～２．０倍である。

上記一段目の工程において、反応温度は、１００～２４０℃が好ましい。
10 １００℃未満であると、十分に反応が進行せず、２４０℃を越えると、ポリマー（Ｔ）が分解する。より好ましくは、１２０℃～１６０℃である。

上記二段階目の工程では、プレポリマーに対して、モル量で０．９～３．０倍のポリアミド（Ｐ）を混合して反応させる。末端がハードセグメントであるポリアミドで封止されたブロック共重合体を得るためには、プレポリマー
15 に対して、モル量で過剰のポリアミド（Ｐ）を反応させることが好ましい。ポリアミド（Ｐ）のモル量は、プレポリマーに対して、１．２～３．０倍であることが特に好ましい。１．２倍未満であると、末端がソフトセグメントのブロック共重合体の一部生成する。３．０倍を超えると、アミド系エラストマーの柔軟性が劣ったものとなる。より好ましくは、１．２５～２．０倍
20 である。

得られるブロック共重合体の構造は、ポリアミド（Ｐ）とポリマー（Ｔ）との組成比で制御することが可能である。例えば、ハードセグメントをＡ、ソフトセグメントをＢとして表すと、ポリアミド（Ｐ）のモル量がプレポリマーに対して２倍である場合、ＡＢＡ型のブロック共重合体得られる。また、
25 ポリアミド（Ｐ）のモル量がプレポリマーに対して１．５倍の場合、ＡＢＡＢＡ型のブロック共重合体得られる。更に、ポリアミド（Ｐ）のモル

量がプレポリマーに対して1.25倍の場合、ABABABABA型のブロック共重合体を得られる。

上述した方法で得た末端がハードセグメントであるポリアミドで封止されたブロック共重合体と、ジイソシアネート化合物(Q')とを反応させ、更に高分子量化することによって、耐クリープ性、高温での機械的強度が非常に優れたアミド系エラストマーを得ることができる。

末端がハードセグメントであることにこだわらなければ、高分子量のアミド系エラストマーを得るためには、プレポリマーに対して、モル量で0.9～1.2倍のポリアミド(P)を反応させることが好ましい。0.9倍未満又は1.2倍を超えると、分子量の増大が困難である。

上記二段階目の反応において、両末端が完全にイソシアネート化できていないプレポリマーを用いる場合は、ポリアミド(P)にモル量で過剰のジイソシアネート化合物(Q')を予め反応させて得られる両末端にイソシアネート基を有するポリアミド(P)の反応物と、上記プレポリマーとを反応させることによって、高分子量のアミド系エラストマーを得ることができる。この一連の反応で用いるジイソシアネート化合物(Q')のモル量は、ポリマー(T)及びポリアミド(P)のモル量の合計に対して、0.9～1.2倍であることが好ましい。0.9倍未満又は1.2倍を超えると、分子量の増大しにくい。

上記二段目の工程において、反応温度は、180～280℃が好ましい。180℃未満であると、ポリアミド(P)が溶融しないため、反応が困難であり、高分子量のポリマーを得にくく、280℃を超えると、プレポリマー及びジイソシアネート化合物(Q')が分解し、強度が十分なポリマーを得にくい。より好ましくは、200～260℃である。

本発明(3)の製造方法においては、上記反応時に触媒を用いることができる。上記触媒としては、本発明(1)において説明した触媒と同様のもの

が挙げられる。

上記反応方法は、バルク反応によることが好ましい。この反応方法によって、特に二段階目の反応性が向上する。また、反応設備として、押出機を用いることができる。

- 5 上記押出機としては、同方向二軸押出機が好ましい。この設備を使うことによって、特に二段階目の反応性が向上する。また、一段階目と二段階目の反応を連続的に行うため、タンデム型の押出機を用いることが好ましい。

- 本発明（３）のアミド系エラストマーの製造方法には、上述した安定剤が使用されてよい。また、本発明（３）のアミド系エラストマーの製造方法により製造されてなるアミド系エラストマーに、上述した安定剤が添加されてよい。
- 10

 本発明（４）は、本発明（３）のアミド系エラストマーの製造方法により製造されてなることを特徴とするアミド系エラストマーである。

- 本発明（４）のアミド系エラストマーは、本発明（３）のアミド系エラストマーの製造方法により製造されてなるものであり、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分のブロック性が高く、柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での耐へたり性に優れたものである。
- 15

- 本発明（４）のアミド系エラストマーは、製造時又は製造後に実用性を損なわない範囲で、上述した繊維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、無機物、高級脂肪酸塩等の添加剤を添加してもよい。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
- 20

 本発明（４）のアミド系エラストマーは、上述したその他の熱可塑性樹脂、ゴム成分等と混合してその性質を改質して使用してもよい。

- 本発明（４）のアミド系エラストマーは、一般に用いられるプレス成形、押出成形、射出成形、ブロー成形等の成形法により成形体とすることができる。成形温度はアミド系エラストマーの融点、成形方法によって異なるが、
- 25

160～280℃が適している。160℃未満であると、アミド系エラストマーの流動性が低くなるため、均一な成形品が得られにくく、280℃を超えると、アミド系エラストマーが分解し、強度が充分なアミド系エラストマーを得にくい。

- 5 本発明（４）のアミド系エラストマーを用いて得られた成形品は、例えば、上述した自動車部品、電気及び電子部品、工業部品、スポーツ用品、メディカル用品等に好適に用いられる。

上記用途の他、弾性繊維、弾性シート、複合シート、フィルム、複合フィルム、フォーム、ホットメルト接着剤、バインダー、他の樹脂とのアロイ用
10 素材等としても好適に用いることができる。

本発明（４）のアミド系エラストマーは、以下の理由から柔軟性、高温物性に優れている。

- 即ち、通常、異なったポリマー成分は相溶性が不十分なため、お互いに反応させることは困難であるが、本発明（３）において、ハードセグメント構成成分であるポリアミド（P）とソフトセグメント構成成分であるポリマー
15 （T）とを用い、ジイソシアネート化合物（Q'）との反応制御によって、ポリアミド（P）とソフトセグメント構成成分であるポリマー（T）とを結合することを可能とした。この結果、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分のブロック性が高いアミド系エラストマーが生成することとなる。
- 20 アミド系エラストマーにおいては、ポリアミド成分によって形成される結晶が架橋点を構成することによりエラストマーとしての特性を示す。本発明（４）のアミド系エラストマーは、分子中に、ポリアミドリッチな部分とソフトセグメントリッチな部分とから構成されており、従来の同程度の柔軟性を示すアミド系エラストマーよりもポリアミド成分が結晶化しやすく、その
25 結果、強固な架橋点が形成され、高温での機械特性に優れたエラストマー材料となる。更に、ソフトセグメントリッチな部分が存在することにより、架

橋点間分子量が増大し、その結果、柔軟性に富んだエラストマー材料となる。

- 以下、本発明の実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、各種物性は、特にこと
- 5 わりのない限り、下記の方法を用いて測定した。

数平均分子量：ゲル透過クロマトグラフィー（東ソー社製のHLC 8020シリーズ）

カラム；Shodex HFIP 806M 2本

- 溶媒；ヘキサフルオロイソオパノール（0.005Nトリフルオロ酢酸
- 10 ナトリウム添加）

標品；ポリメチルメタクリレート

ポリエステルの酸価：試料をベンジルアルコール／クロロホルム混合溶媒に溶解させた後、フェノールレッド指示薬を用いて中和滴定を行い酸価を求めた。

- 15 ポリエステルの水酸基価：試料と無水コハク酸とをニトロベンゼン／ピリジン混合溶媒に溶解して10時間反応させ、反応液をメタノールで再沈させ、得られた反応生成物について上記酸価の測定を行い、水酸基価とした。

なお、ポリエーテルの酸価、水酸基価及びイソシアネート化合物のイソシアネート価（NCO価）はメーカー保証値を採用した。

- 20 ガラス転移温度：粘弾性スペクトロメーター（レオメトリックサイエンティフィックエフイー製RSA-II）を用い、昇温速度3℃/分、周波数1.61Hz、ひずみ0.05%、試料：矩形片（厚さ0.5mm、幅3mm）で測定した。

融点：示差走査熱量計（DSC）を用い、昇温速度10℃/分で測定した。

- 25 表面硬度：JIS K6301に準拠し、A型バネにより23℃で表面硬度を測定した。

引張特性：J I S K 6 3 0 1に準拠し、室温における引張強さ、引張伸びを測定した。

圧縮永久ひずみ：J I S K 6 3 0 1に準拠し、100℃において圧縮ひずみ量25%で測定した。

- 5 透湿度：J I S Z 0 2 0 8及びA S T M F 3 7 2 - 7 3に準拠し、100 μ m厚のフィルムについて測定した。

- 耐光性：1mm厚のシートをブラックパネル温度63℃のカーボンアーク型フェード試験機中で80時間暴露し、表面硬度と色差計（カラーアナライザー、TC-1800MK-II 東京電色株式会社製）による黄色度を測定（JISK7105
10 に準じる）し、照射前後の差により判定した。

溶解性については以下の方法で判断した。

N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）85gにエラストマーを15g添加し、120℃1時間の攪拌下で溶解性を調べた。

○：溶解する △：やや溶解しにくい ×：ほとんど溶解しない

- 15 溶液の安定性については以下の方法で判断した。

溶解テストに用いた溶液を80℃、1時間保存し判断した。

○：安定である △：溶液がゾルとなって固まる ×：すぐに不溶物が析出する

- 20 発明を実施するための最良の形態

参考例1

ポリエステル（b-1）の合成

- テレフタル酸ジメチル100重量部、1,4-ブタンジオール102重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.3重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン0.3重量部、トリス（2,4-ジ-*t*-ブチル
- 25

フェニル) ホスファイト 0.3 重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認した。

エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は15分で2 Torr以下の減圧度に達した。この状態で10分間重縮合反応を行った結果、白色のポリエステル112重量部が得られた。このポリエステル(b-1)は、数平均分子量が2000、酸価並びに水酸基価は、それぞれ5.0 ($\mu\text{eq/g}$) 及び1000 ($\mu\text{eq/g}$) であった。

10

参考例 2

ポリエステル(b-2)の合成

テレフタル酸ジメチル100重量部、1,4-ブタンジオール102重量部、数平均分子量が約1000のポリテトラメチレングリコール(BASF製PTHF1000)48重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.3重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.3重量部、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト0.3重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認した。

エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は15分で2 Torr以下の減圧度に達した。この状態で30分間重縮合反応を行った結果、白色のポリエステル160重量部が得られた。このポリエステル(b-2)は、数平均分子量が5000、酸価並びに水酸基価は、それぞれ5.0 ($\mu\text{eq/g}$) 及び400 ($\mu\text{eq/g}$) であった。

25

参考例 3

ポリエステル (b-3) の合成

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、アジピン酸ジメチル 38 重量部、1,
5 4-ブタンジオール 102 重量部、触媒としてテトラブチルチタネート 0.
3 重量部、安定剤として 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3,
5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.3 重量部、ト
リス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト 0.3 重量部を加え、
反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エス
10 テル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認
した。

エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行
った。重合系は15分で2 Torr 以下の減圧度に達した。この状態で10
分間重縮合反応を行った結果、白色のポリエステル 128 重量部が得られた。
15 このポリエステル (b-3) は、数平均分子量が 2200、酸価並びに水酸
基価は、それぞれ 6.0 ($\mu\text{eq/g}$) 及び 900 ($\mu\text{eq/g}$) であった。

参考例 4

ポリエステル (b-4) の合成

20 テレフタル酸ジメチル 100 重量部、1, 4-ブタンジオール 83 重量部、
シクロヘキサンジメタノール 30 重量部、触媒としてテトラブチルチタネー
ト 0.3 重量部、安定剤として 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリ
ス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.3 重
量部、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト 0.3 重量
25 部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行
った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量すること

により確認した。

エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は15分で2 Torr以下の減圧度に達した。この状態で5分間重縮合反応を行った結果、白色のポリエステル136重量部が得られた。

- 5 このポリエステル (b-4) は、数平均分子量が1000、酸価並びに水酸基価は、それぞれ4.0 ($\mu\text{eq/g}$) 及び1900 ($\mu\text{eq/g}$) であった。

参考例 5

10 ポリエステル (b-5) の合成

テレフタル酸ジメチル100重量部、イソフタル酸ジメチル43重量部、1,4-ブタンジオール156重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.3重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン0.3重量部、トリス (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト0.3重量部
15 部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認した。

エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は15分で2 Torr以下の減圧度に達した。この状態で15分間重縮合反応を行った結果、白色のポリエステル120重量部が得られた。
20 このポリエステル (b-5) は、数平均分子量が3200、酸価並びに水酸基価は、それぞれ7.0 ($\mu\text{eq/g}$) 及び625 ($\mu\text{eq/g}$) であった。

25 参考例 6

ポリエステル (b-6) の合成

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、イソフタル酸ジメチル 11 重量部、
1, 4-ブタンジオール 103 重量部、シクロヘキサンジメタノール 17 重
量部、触媒としてテトラブチルチタネート 0.3 重量部、安定剤として 1,
3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-
5 ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.3 重量部、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブ
チルフェニル) ホスファイト 0.3 重量部を加え、反応系を窒素下、200℃
で 3 時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留
出するメタノール分量を計量することにより確認した。

エステル交換反応進行後、20 分間で 240℃ まで昇温し、減圧操作を行
10 った。重合系は 15 分で 2 Torr 以下の減圧度に達した。この状態で 10
分間重縮合反応を行った結果、白色のポリエステル 120 重量部が得られた。
このポリエステル (b-6) は、数平均分子量が 2600、酸価並びに水酸
基価は、それぞれ 7.0 ($\mu\text{eq/g}$) 及び 770 ($\mu\text{eq/g}$) であった。

15 実施例 1

ポリエーテル (a) として、数平均分子量 1000、水酸基価 2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール 300 重量部と
ポリイソシアネート化合物 (c) として NCO 価 8000 ($\mu\text{eq/g}$) の
4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 87.5 重量部を、二軸押出
20 機 (東芝機械社製、L/D=58) の第 1 バレルから供給し、同押出機の第
5 バレルから前記ポリエステル (b-1) 100 重量部を強制サイドフィー
ダーを用いて供給して熔融混合を行い、炭素/酸素原子比が 2.0 のポリエ
ーテル成分を 62 重量% 含む、ガラス転移温度が -30℃ の本発明の熱可塑
性エラストマーのペレットを得た。混練温度は 200℃ であった。

25 なお、NCO 価とは 1 g 当たりの末端 NCO 数のことをいい、1/MX (イ
ソシアネート基数) で表される。

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形（プレス温度220℃）により2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第1表に示した。

5

実施例2

ポリエチレングリコールを286重量部に変更し、さらに4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを83重量部に変更したこと以外は実施例1と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペ
10 レットを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第1表に示した。

実施例3

15 ポリエーテル(a)として、数平均分子量1000、水酸基価2000(μ eq/g)、酸価0(μ eq/g)のポリエチレングリコール240重量部と、数平均分子量1000、水酸基価2000(μ eq/g)、酸価0(μ eq/g)のポリテトラメチレングリコール60重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られた
20 ペレットを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第1表に示した。

実施例4

25 ポリエーテル(a)として、数平均分子量1000、水酸基価2000(μ eq/g)、酸価0(μ eq/g)のポリエチレングリコール210重量部と、

数平均分子量1000、水酸基価2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価0 ($\mu\text{eq/g}$) で、エチレンオキシドとテトラヒドロフランを等モル共重合したポリエーテル90重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形(プレス温度230℃)により2mm厚シート及び100 μm 厚シートを作製し、
5 各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第1表に示した。

実施例5

10 ポリエーテル(a)として、数平均分子量1500、水酸基価1300 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコールを450重量部に変更し、さらに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを87.5重量部に変更したこと以外は実施例1と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形(プレス温
15 度220℃)により2mm厚シート及び100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第1表に示した。

実施例6

20 ポリエーテル(a)として、数平均分子量1000、水酸基価2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール160重量部とポリイソシアネート化合物(c)としてNCO価8000 ($\mu\text{eq/g}$) の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート45重量部を、二軸押出機(東芝機械社製、L/D=58)の第1バレルから供給し、同押出機の第5バ
25 レルから上記ポリエステル重合体(b-2)100重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペ

レットを得た。混練温度は200℃であった。

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形（プレス温度220℃）により2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第1表に示した。

実施例7

テレフタル酸ジメチル100重量部、1,4-ブタンジオール102重量部、数平均分子量が1000のポリエチレングリコール170重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.3重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン0.3重量部、トリス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト0.3重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認した。

エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は20分で2 Torr以下の減圧度に達した。この状態で6分間重縮合反応を行った結果、熱可塑性エラストマー283重量部が得られた。

得られた熱可塑性エラストマーを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第1表に示した。

実施例8

ポリエーテル（a）として、数平均分子量1000、水酸基価2000（ μ eq/g）、酸価0（ μ eq/g）のポリエチレングリコール273重量部と

ポリイソシアネート化合物 (c) として NCO 価 8000 ($\mu\text{eq/g}$) の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 79.5 重量部を、二軸押出機 (東芝機械社製、 $L/D=58$) の第 1 バレルから供給し、同押出機の第 5 バレルから前記ポリエステル (b-3) 100 重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は 200℃であった。

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形 (プレス温度 220℃) により 2mm 厚シート及び 100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第 1 表に示した。

実施例 9

ポリエーテル (a) として、数平均分子量 1000、水酸基価 2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール 600 重量部とポリイソシアネート化合物 (c) として NCO 価 8000 ($\mu\text{eq/g}$) の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 175 重量部を、二軸押出機 (東芝機械社製、 $L/D=58$) の第 1 バレルから供給し、同押出機の第 5 バレルから前記ポリエステル (b-4) 100 重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は 200℃であった。

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形 (プレス温度 220℃) により 2mm 厚シート及び 100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第 1 表に示した。

実施例 10

ポリエーテル (a) として、数平均分子量 1000、水酸基価 2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール 156 重量部とポリイソシアネート化合物 (c) として NCO 価 8000 ($\mu\text{eq/g}$) の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 47 重量部を、二軸押出機 (東芝機械社製、 $L/D=58$) の第 1 バレルから供給し、同押出機の第 5 バレルから前記ポリエステル (b-5) 100 重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は 200℃であった。

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形 (プレス温度 220℃) により 2mm 厚シート及び 100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第 1 表に示した。

実施例 11

ポリエーテル (a) として、数平均分子量 1000、水酸基価 2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール 231 重量部とポリイソシアネート化合物 (c) として NCO 価 8000 ($\mu\text{eq/g}$) の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 67 重量部を、二軸押出機 (東芝機械社製、 $L/D=58$) の第 1 バレルから供給し、同押出機の第 5 バレルから前記ポリエステル (b-6) 100 重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は 200℃であった。

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形 (プレス温度 220℃) により 2mm 厚シート及び 100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第 1 表に示した。

比較例 1

ポリエチレングリコールを 50 重量部に変更し、さらに 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを 25 重量部に変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度 220℃）により 2mm 厚シート及び 100 μ m 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を第 1 表に示した。

10 比較例 2

ポリエーテル (a) として、数平均分子量 1000、水酸基価 2000 (μ eq/g)、酸価 0 (μ eq/g) のポリテトラメチレングリコール 300 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度 220℃）により 2mm 厚シート及び 100 μ m 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を第 1 表に示した。

比較例 3

ポリエーテル (a) として、数平均分子量 600、水酸基価 3300 (μ eq/g)、酸価 0 (μ eq/g) のポリエチレングリコール 360 重量部とポリイソシアネート化合物 (c) として NCO 価 8000 (μ eq/g) の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 162.5 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度 220℃）により 2mm 厚シート及び 100 μ m 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を第 1 表に示した。

比較例 4

ポリエーテル (a) として、数平均分子量 1000、水酸基価 2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール 180 重量部と、
5 数平均分子量 1000、水酸基価 2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリテトラメチレングリコール 120 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形 (プレス温度 230℃) により 2mm 厚シート及び 100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を第
10 1 表に示した。

比較例 5

ポリエーテル (a)、ポリエステル (b)、ポリイソシアネート化合物 (c) の全てを混合し、これを第 1 バレルから供給したこと以外、実施例 1 と同様の
15 の方法によって熔融混合を行ったが、粘土状物が得られ、熱可塑性エラストマーは得られなかった。

第 1 表

	実施例											比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
熱可塑性エラストマー																
・ポリエーテル成分の含有量(重量%)	62	61	62	62	70	52	60	60	69	51	58	29	62	58	62	62
・ポリエーテル成分の炭素／酸素原子	2.0	2	2.4	2.3	2	2	2	2.0	2.0	2.0	2.0	2	4	2	2.8	2
・エラストマーのガラス転移温度(°C)	-30	-30	-40	-45	-45	-25	-42	-30	-30	-30	-30	-20	-50	-10	-47	-
熱可塑性エラストマーの物性																(粘土状物)
・融点(°C)	185	190	185	185	175	185	155	158	148	155	160	200	185	180	185	
・表面硬度(JIS A)	75	77	75	75	70	90	91	75	68	77	72	98	75	80	75	
・引張強さ(kgf/cm2)	200	170	220	200	160	280	100	170	150	180	160	350	220	350	230	
・伸び(%)	1200	1000	1300	1100	1400	900	650	1200	2000	1500	1600	600	1400	700	1350	
・圧縮永久ひずみ(100°C、%)	55	47	55	56	57	51	98	73	79	68	73	50	54	55	55	
・透湿度(g/m2・24hr)	9000	8500	7000	6800	10000	6000	10200	8200	8000	7800	8600	2000	1000	2500	3500	
(ASTM F372-73)																
・透湿度(g/m2・24hr)	3700	3600	3400	3400	3800	3300	3800	3600	3600	3500	3600	1100	600	1400	1800	
(JIS Z0208)																
・溶解性	x	x	x	x	Δ	x	Δ	○	○	○	○	x	x	x	x	
・安定性	x	x	x	x	Δ	x	Δ	○	○	○	○	x	x	x	x	

実施例 12

ポリエーテル(a)として、数平均分子量1000、水酸基価2000(μ eq/g)、酸価0(μ eq/g)のポリエチレングリコール300重量部と

ポリイソシアネート化合物 (c) として NCO 価 11900 ($\mu\text{eq/g}$) のヘキサメチレンジイソシアネート 62.3 重量部を、二軸押出機 (東芝機械社製、 $L/D=58$) の第 1 バレルから供給し、同押出機の第 5 バレルから前記ポリエステル (b-1) 100 重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は 200℃であった。

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形 (プレス温度 220℃) により 1, 2 mm 厚シート及び 100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第 2 表に示した。

実施例 1 3

ポリエチレングリコールを 286 重量部に変更し、さらにヘキサメチレンジイソシアネートを 59 重量部、オクトエ酸すず 0.3 重量部を添加したこと以外は実施例 1 2 と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形 (プレス温度 230℃) により 1, 2 mm 厚シート及び 100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第 2 表に示した。

実施例 1 4

ポリエーテル (a) として、数平均分子量 1000、水酸基価 2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール 240 重量部と、数平均分子量 1000、水酸基価 2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリテトラメチレングリコール 60 重量部を用いたこと以外は実施例 1 2 と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られ

たペレットを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により1, 2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第2表に示した。

5

実施例15

ポリエーテル(a)として、数平均分子量1000、水酸基価2000(μ eq/g)、酸価0(μ eq/g)のポリエチレングリコール210重量部と、数平均分子量1000、水酸基価2000(μ eq/g)、酸価0(μ eq/g)で、エチレンオキシドとテトラヒドロフランを等モル共重合したポリエーテル90重量部を用いたこと以外は実施例12と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第2表に示した。

15

実施例16

ポリエーテル(a)として、数平均分子量1500、水酸基価1300(μ eq/g)、酸価0(μ eq/g)のポリエチレングリコールを450重量部に変更し、さらにヘキサメチレンジイソシアネートを62.3重量部に変更したこと以外は実施例12と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度220℃）により1, 2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第2表に示した。

25

実施例 17

- ポリエーテル (a) として、数平均分子量 1000、水酸基価 2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール 160 重量部とポリイソシアネート化合物 (c) として NCO 価 11900 ($\mu\text{eq/g}$) のヘキサメチレンジイソシアネートを 32 重量部を、二軸押出機 (東芝機械社製、 $L/D=58$) の第 1 バレルから供給し、同押出機の第 5 バレルから上記ポリエステル重合体 (b-2) 100 重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は 200℃であった。
- 10 得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形 (プレス温度 220℃) により 1, 2mm 厚シート及び 100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第 2 表に示した。

15 実施例 18

- テレフタル酸ジメチル 100 重量部、1, 4-ブタンジオール 102 重量部、数平均分子量が 1000 のポリエチレングリコール 170 重量部、触媒としてテトラブチルチタネート 0.3 重量部、安定剤として 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.3 重量部、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト 0.3 重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で 3 時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認した。
- 20

- エステル交換反応進行後、20 分間で 240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は 20 分で 2 Torr 以下の減圧度に達した。この状態で 6 時間重縮合反応を行った結果、熱可塑性エラストマー 283 重量部が得られた。
- 25

得られた熱可塑性エラストマーを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により1, 2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第2表に示した。

5

実施例19

- ポリエーテル（a）として、数平均分子量1000、水酸基価2000（ μ eq/g）、酸価0（ μ eq/g）のポリエチレングリコール273重量部とポリイソシアネート化合物（c）としてNCO価11900（ μ eq/g）のヘキサメチレンジイソシアネートを56.6重量部を、二軸押出機（東芝機械社製、L/D=58）の第1バレルから供給し、同押出機の第5バレルから前記ポリエステル（b-3）100重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は200℃であった。
- 15 得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形（プレス温度220℃）により1, 2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第2表に示した。

20 実施例20

- ポリエーテル（a）として、数平均分子量1000、水酸基価2000（ μ eq/g）、酸価0（ μ eq/g）のポリエチレングリコール600重量部とポリイソシアネート化合物（c）としてNCO価11900（ μ eq/g）のヘキサメチレンジイソシアネートを124.6重量部を、二軸押出機（東芝機械社製、L/D=58）の第1バレルから供給し、同押出機の第5バレルから前記ポリエステル（b-4）100重量部を強制サイドフィーダーを
- 25

用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は200℃であった。

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形（プレス温度220℃）により1, 2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、
5 各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第2表に示した。

実施例21

ポリエーテル(a)として、数平均分子量1000、水酸基価2000(μ
10 eq/g)、酸価0(μ eq/g)のポリエチレングリコール156重量部と
ポリイソシアネート化合物(c)としてNCO価11900(μ eq/g)
のヘキサメチレンジイソシアネート34重量部を、二軸押出機（東芝機械社
製、L/D=58）の第1バレルから供給し、同押出機の第5バレルから前
記ポリエステル(b-5)100重量部を強制サイドフィーダーを用いて供
15 給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。
混練温度は200℃であった。

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形（プレス温度220℃）により1, 2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、
各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて
20 評価した。その結果を第2表に示した。

実施例22

ポリエーテル(a)として、数平均分子量1000、水酸基価2000(μ
eq/g)、酸価0(μ eq/g)のポリエチレングリコール231重量部と
25 ポリイソシアネート化合物(c)としてNCO価11900(μ eq/g)
のヘキサメチレンジイソシアネート48重量部を、二軸押出機（東芝機械社

製、 $L/D=58$)の第1バレルから供給し、同押出機の第5バレルから前記ポリエステル(b-6)100重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は200℃であった。

- 5 得られた熱可塑性エラストマーのペレットを用いてプレス成形(プレス温度220℃)により1,2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。また、溶解性についてはペレットをそのまま用いて評価した。その結果を第2表に示した。

10 比較例6

ポリエチレングリコールを50重量部に変更し、さらに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを25重量部に変更したこと以外は実施例12と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形(プレス温度220℃)により1,2mm厚シート

- 15 ト及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を第2表に示した。

比較例7

ポリエーテル(a)として、数平均分子量1000、水酸基価2000(μ eq/g)、酸価0(μ eq/g)のポリテトラメチレングリコール300重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート87.5重量部を用いたこと以外は実施例12と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形(プレス温度220℃)

- 25 により1,2mm厚シート及び100 μ m厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を第2表に示した。

比較例 8

ポリエーテル (a) として、数平均分子量 600、水酸基価 3300 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール 360 重量部と
ポリイソシアネート化合物 (c) として NCO 価 8000 ($\mu\text{eq/g}$) の
5 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 162.5 重量部を用いたこと
以外は実施例 12 と同様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレット
を得た。得られたペレットを用いてプレス成形 (プレス温度 220℃) によ
り 1, 2mm 厚シート及び 100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定
した。その結果を第 2 表に示した。

10

比較例 9

ポリエーテル (a) として、数平均分子量 1000、水酸基価 2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール 180 重量部と、
数平均分子量 1000、水酸基価 2000 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリテトラメチレングリコール 120 重量部、4, 4'-ジフェニル
15 メタンジイソシアネート 87.5 重量部を用いたこと以外は実施例 12 と同
様の方法によって熱可塑性エラストマーのペレットを得た。得られたペレ
ットを用いてプレス成形 (プレス温度 230℃) により 1, 2mm 厚シート及
び 100 μm 厚シートを作製し、各種の物性を測定した。その結果を第 2 表
20 に示した。

比較例 10

ポリエーテル (a)、ポリエステル (b)、ポリイソシアネート化合物 (c)
の全てを混合し、これを第 1 バレルから供給したこと以外、実施例 12 と同
25 様の方法によって熔融混合を行ったが、粘土状物が得られ、熱可塑性エラス
トマーは得られなかった。

第2表

	実施例											比較例				
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	6	7	8	9	10
熱可塑性エラストマー																
・ポリエーテル成分の含有量(重量%)	65	64	65	65	73	55	63	64	73	54	61	29	62	58	62	62
・ポリエーテル成分の炭素/酸素原子	2.0	2	2.4	2.3	2	2	2	2.0	2.0	2.0	2.0	2	4	2	2.8	2
・エラストマーのガラス転移温度(°C)	-30	-30	-40	-45	-45	-25	-42	-30	-30	-30	-30	-20	-50	-10	-47	-
熱可塑性エラストマーの物性																
・融点(°C)	183	188	183	185	172	184	155	158	147	153	158	200	185	180	185	
・表面硬度(JIS A)	72	73	72	72	67	88	91	72	65	88	75	98	75	80	75	
・引張強さ(kgf/cm ²)	200	170	220	200	160	280	100	170	150	180	155	350	220	350	230	
・伸び(%)	1200	1000	1300	1100	1400	900	650	1200	1400	1500	1600	600	1400	700	1350	
・圧縮永久ひずみ(100°C、%)	58	50	58	59	59	53	98	75	81	70	74	50	54	55	55	
・透湿度(g/m ² ・24hr)	9000	8500	7000	6800	10000	6000	10200	8200	8000	7800	8600	2000	1000	2500	3500	
(ASTM F372-73)																
・透湿度(g/m ² ・24hr)	3700	3600	3400	3400	3800	3300	3800	3600	3600	3500	3600	1100	600	1400	1800	
(JIS Z0208)																
・耐光性																
・黄変値	4	5	5	2	4	3	4	3	5	4	3	25	30	25	28	
・表面硬度(JIS A)	74	73	72	73	68	88	89	73	66	88	76	99	79	83	78	
・溶解性	x	x	x	x	○	△	○	○	○	○	○	x	x	x	x	
・安定性	x	x	x	x	△	x	△	○	○	○	○	x	x	x	x	

実施例 2 3

- 5 実施例 1 で得られた熱可塑性エラストマーペレットを 80℃オープン中で 10 時間乾燥後、通常の溶融紡糸機を用いて、紡糸温度 210℃、紡糸速度

600m/分、吐出量40g/分で熔融紡糸し、600デニール/10Fの未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を延伸速度200m/分、延伸倍率3倍で延伸した後、120℃の熱処理板上を通過させ、50%の熱収縮処理を行い、熱可塑性エラストマー弾性糸を得た。

- 5 上記熱可塑性エラストマー弾性糸を用い、目付50 (g/m²) の織物を作製した。得られた織物を以下の方法で評価し、その結果を第3表に示した。

〔吸水率〕

- 10 10cm×10cm に織物を切り出し、23℃50%RHの雰囲気下に24時間放置した後、質量を計測し、初期重量(WO)とした。次にこの試料を23℃の蒸留水に10時間浸漬し、余分な水分をろ紙により取り除いた後、その質量を計測し、吸水重量(WI)とした。

吸水率(%) = $WI/WO \times 100$ と定義する。

〔放湿特性(乾燥時間)〕

- 15 吸水率測定に用いた織物を乾燥時間測定装置に取り付け23℃50%RHの雰囲気下に放置し、自然乾燥するまでの時間を測定した。

実施例24

- 20 実施例23で得られた熱可塑性エラストマー弾性系50重量%とエーテル系ポリウレタン系弾性系(東洋紡製エスパ(70デニール))50重量%を用い、目付50 (g/m²) の織物を作成し、実施例23と同様にして評価し、その結果を第3表に示した。

比較例11

- 25 エーテル系ポリウレタン系弾性系(東洋紡製エスパ(70デニール))を用い、目付50 (g/m²) の織物を作製し、実施例23と同様にして評価し、その結果を第3表に示した。

第3表

	吸水率 (%)	乾燥時間 (分)
実施例 2 3	1 5 0	1 0 0
実施例 2 4	8 0	9 0
比較例 1 1	1 0	1 1 0

実施例 2 5

ポリエーテル (a) として、数平均分子量 1 0 0 0、水酸基価 2 0 0 0 (μ
 5 e q / g)、酸価 0 (μ e q / g) のポリエチレングリコール 3 0 0 重量部と
 ポリイソシアネート化合物 (c) として NCO 価 8 0 0 0 (μ e q / g) の
 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 8 7. 5 重量部を、二軸押出
 機 (東芝機械社製、L/D = 5 8) の第 1 バレルから供給し、同押出機の第
 5 バレルから前記ポリエステル (b-1) 1 0 0 重量部を強制サイドフィー
 10 ダーを用いて供給して熔融混合を行い、本発明の熱可塑性エラストマーのペ
 レットを得た。混練温度は 2 0 0 °C であった。

(エラストマーフィルムの製造)

得られたエステル系エラストマー組成物を 8 0 °C で 8 時間乾燥後、T-ダ
 イ法により成形を行った。成形温度は 2 0 0 °C、押出量及び引取速度は、エ
 15 ラストマーフィルムの厚みが 3 0 μ m になるように調整した。熔融エラスト
 マーは離型紙間に押出を行い、これを巻き取り、フィルムとした。得られた
 フィルムについて透湿度を評価した。

(積層シートの製造)

得られたエステル系エラストマー組成物を 8 0 °C で 8 時間乾燥後、T-ダ
 20 イ法により成形を行った。成形温度は 2 0 0 °C、押出量及び引取速度は、エ
 ラストマーフィルムの厚みが 3 0 μ m になるように調整した。熔融エラスト
 マーは離型紙と不織布 (旭化成社製「エルタス E 0 1 0 5 0」) 間に押出を行

い、これを巻き取り、積層シートとした。得られたシートについて、透湿度、防水性を評価した。

実施例 26

- 5 ポリエーテル (a) として、数平均分子量 1500、水酸基価 1330 ($\mu\text{eq/g}$)、酸価 0 ($\mu\text{eq/g}$) のポリエチレングリコール 1000 重量部とポリイソシアネート化合物 (c) として NCO 価 8000 ($\mu\text{eq/g}$) の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 178.5 重量部を、二軸押出機 (東芝機械社製、 $L/D=58$) の第 1 バレルから供給し、同押出機
- 10 の第 5 バレルから前記ポリエステル (b-1) 100 重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して熔融混合を行い、二軸押出機のダイを幅 450 mm の T ダイとしてフィルム成形を行った。混練温度は 200℃であった。押出量及び引取速度は、エラストマーフィルムの厚みが 30 μm になるように調整した。熔融エラストマーは離型紙と不織布 (旭化成社製「エルトス E
- 15 01050」) 間に押出を行い、これを巻き取り、積層シートとした。得られたシートについて、透湿度、防水性を評価した。

各物性は以下の方法を用い測定した。

- 防 水 性 : ガラス管 (内径 40 mm、高さ 1000 mm) の片面にシーリング材を用いて樹脂積層布帛を張り合わせる。濾紙の上に布帛を張り
- 20 合わせた面を下にしてガラス管を立てる。管内に着色した水を入れ 24 時間後に、濾紙の着色を確認する。着色していなければ、防水性ありと判断した。

比較例 12

- 実施例 26 においてエラストマーのペレット化を試みたが、ペレット同士
- 25 の合着がひどいため成形可能なペレットとはならなかった。

第 4 表

	透湿度 / g / m ² / day (JIS Z 0208)	防水性
実施例 2 5 (フィルム)	1 2 0 0 0	—
実施例 2 5 (積層シート)	1 1 0 0 0	あり
実施例 2 6 (積層シート)	1 8 0 0 0	あり
比較例 1 2	成形できず	

実施例 2 7

ポリエステル (b) の製造

テレフタル酸ジメチル 1 0 0 重量部、1, 4-ブタンジオール 1 0 2 重量
 5 部、数平均分子量が約 6 5 0 のポリテトラメチレングリコール (BASF 社
 製「PTHF 6 5 0」) 1 2 重量部、触媒としてテトラブチルチタネート 0.
 0 6 重量部、安定剤として 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3,
 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0. 0 1 重量部、
 及びトリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト 0. 0 1 重量
 10 部を加え、反応系を窒素下、2 0 0℃で 1 時間保ち、エステル交換反応を行
 った。

エステル交換反応の進行は留出するメタノール分量を計量することにより
 確認した。エステル交換反応進行後、2 4 0℃へ昇温と同時に減圧を行った。
 4 0 分間重縮合反応を行った結果、白色のポリエステル系共重合体 3 7 k g
 15 を得た。

熱可塑性エラストマー組成物の製造

まず初めに、数平均分子量 1 0 0 0 のポリエチレングリコール 1 0 0 重量
 部、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 2 2 重量部を、二軸押出
 機 (ベルストルフ社製 L/D = 2 5) を用いて、2 0 0℃で混練 (滞留時間
 20 2 0 0 秒) しプレポリマーを作製した。引き続いて、二軸押出機で、熔融さ

せた上記エステル系共重合体 22 重量部とプレポリマーとを 180℃で混練し、熱可塑性エラストマー組成物を得た。

樹脂積層布帛の製造

- 得られたエステル系エラストマー組成物を 80℃で数時間乾燥後、T-ダイ法により溶融押出フィルムが熱融着性を有する状態にある間に、ポリエステル系不織布（旭化成社製「エスタル E 01015」）を重ねて供給し、ラミネートロール間で挟圧して樹脂積層布帛を作製した。

得られた樹脂積層布帛について、透湿度、防水性、結露性を評価した。

10 実施例 28

ポリエステル (b) の製造

- テレフタル酸ジメチル 100 重量部、1, 4-ブタンジオール 102 重量部、触媒としてテトラブチルチタネート 0.06 重量部、安定剤として 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン 0.01 重量部、及びトリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト 0.01 重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で 1 時間保ち、エステル交換反応を行った。

- エステル交換反応の進行は留出するメタノール分量を計量することにより確認した。エステル交換反応進行後、240℃へ昇温と同時に減圧を行った。25 25 分間重縮合反応を行った結果、白色のポリエステル系共重合体 35 kg を得た。

熱可塑性エラストマー組成物の製造

- まず初めに、数平均分子量 1500 のポリエチレングリコール 100 重量部、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 29 重量部を、二軸押出機（ベルストルフ社製 L/D=25）を用いて、200℃で混練しプレポリマーを作製した。引き続いて、二軸押出機で、溶融させた上記エステル系共

重合体 13 重量部とプレポリマーとを 180℃で混練し、熱可塑性エラストマー組成物を得た。

透湿防水布帛の製造

- 得られたエステル系エラストマー組成物を 80℃で数時間乾燥後、T-ダイ法により溶融押出フィルムが熱融着性を有する状態にある間に、ポリウレタン不織布（鐘紡社製「エспанシオーネ」）を重ねて供給し、ラミネートロール間で挟圧して樹脂積層布帛を作製した。

実施例 27 と同様にして樹脂積層布帛の特性を評価し、その結果を第 5 表に示した。

10

実施例 29

ポリエステル（b）の製造

重縮合の時間を 40 分にした以外は実施例 28 と同様に操作し、ポリエステル系共重合体 34 kg を得た。

- 15 （熱可塑性エラストマー組成物の製造）

- まず初めに、数平均分子量 1000 のポリエチレングリコール 100 重量部、ポリテトラメチレングリコール 25 重量部、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 27 重量部を、二軸押出機（ベルストルフ社製 L/D = 25）を用いて、200℃で混練（滞留時間 200 秒）しプレポリマーを作製した。引き続いて、二軸押出機で、溶融させた上記エステル系共重合体 27 重量部とプレポリマーとを 180℃で混練し、熱可塑性エラストマー組成物を得た。

透湿防水布帛の製造

- 得られたエステル系エラストマー組成物を 80℃で数時間乾燥後、T-ダイ法により溶融押出シートが熱融着性を有する状態にある間に、エステル系不織布（厚さ 0.29 mm）を重ねて供給し、ラミネートロール間で挟圧し

25

て樹脂積層布帛を作製した。

実施例 27 と同様にして樹脂積層布帛の特性を評価し、その結果を第 5 表に示した。

5 比較例 13

実施例 28 において、熱可塑性エラストマー組成物の作製時に、ポリエチレングリコールの代わりにポリテトラメチレングリコールを用いる以外は、同様の操作を行った。

10 比較例 14

実施例 27 において、ポリエステル (b) の作製時に、重縮合の時間を 40 分の代わりに 150 分を行った以外は、同様の操作を行ったが、熱可塑性エラストマー組成物を得ることはできなかった。

15 比較例 15

市販されているウレタン系エラストマーを 80℃ で数時間乾燥後、T-ダイ法により溶融押出フィルムが熱融着性を有する状態にある間に、実施例 27 で用いたと同じポリエステル系不織布を重ねて供給し、ラミネートロール間で挟圧して樹脂積層布帛を作製した。

20 実施例 27 と同様にして樹脂積層布帛の特性を評価し、その結果を第 5 表に示した。

第 5 表

熱可塑性エラストマー組成の構成成分

	ポリエステル (b)	ポリエーテル (a)			ガラス転移温度 (℃)
		炭素/酸素原子比	数平均分子量	種類	
実施例 27	1, 000	2	1,000	PEG	-30
実施例 28	800	2	1,500	PEG	-35
実施例 29	1, 000	2.4	1,000	PEG/PTMG	-36
比較例 13	800	4	1,000	PTMG	-40
比較例 14	24, 000	2	1,000	PEG	-
比較例 15	-	-	-	-	-18

透湿防水布帛の性能

	透湿度 (g/m ² ·day) (ASTM F372-73)	防水性	結露性 (g)	透湿度 (g/m ² ·day) (JIS Z0208)
実施例 27	8, 700	あり	0.3	3, 600
実施例 28	15, 800	あり	0.1	4, 500
実施例 29	6, 200	あり	0.3	3, 300
比較例 13	1, 300	あり	1.2	700
比較例 14	-	-	-	-
比較例 15	2, 600	あり	0.7	1, 500

各物性は以下の方法を用いて測定した。

ガラス転移温度：本文中記載の方法により、測定した。

- 結露性：樹脂積層布帛の樹脂面が内側にくるように40℃の温水
- 5 の入っているガラス容器を覆う。この容器を10℃、60%RH条件下の恒温恒湿機中に1時間放置する。1時間後の樹脂面に付着した水滴量を測定し、この量により、結露性を評価した。

実施例 30

- 10 実施例 1～11 及び比較例 1～4 で得られたシートの耐滅菌性及び易滅菌

耐滅菌性：2 mm厚シートを121℃、ゲージ圧1 atm、60分の条件で高圧蒸気滅菌を行い、室温まで自然冷却し、上記方法により引張特性を調べた。

引張特性：JIS K6301に準拠し、室温における引張強さ、引張伸びを測定した。

易滅菌性：Bacillus stearothermophilus を Mueller Hinton Broth で35℃約20時間培養後、Mueller Hinton Brothで菌数が約 10^4 /mlになるように調整した。1 cm²の濾紙にこの菌溶液を1滴滴下し、風乾後、濾紙を厚み100 μmフィルムで包装し密閉状態とした。これを121℃、1 atm、20分間高圧蒸気滅菌を行った。滅菌後の濾紙を Mueller Hinton Ager 上に置き、35℃約20時間培養後の菌の生育を調べた。菌が生育していないものを○、生育しているものを×とした。

実施例31

15 実施例1～7及び比較例1～5及び比較例16で得られたシートの水膨潤率／重量％並びに貯蔵弾性率（40℃）／Paを測定して第7表に示す結果を得た。

比較例16

20 熱可塑性エラストマーとして、日本ミラクトラン社製ポリウレタンエラストマーAM3P9029を用いて、プレス成形（プレス温度200℃）により2 mm厚シート及び100 μm厚シートを作製し、各種の物性を測定した。

第7表

	水膨潤率 / 重量%	貯蔵弾性率(40℃) / Pa
実施例 1	80	7.0×10^6
実施例 2	77	7.2×10^6
実施例 3	55	7.0×10^6
実施例 4	65	7.0×10^6
実施例 5	110	3.0×10^6
実施例 6	60	12.5×10^6
実施例 7	75	7.5×10^6
比較例 1	20	30.0×10^6
比較例 2	3	7.0×10^6
比較例 3	60	8.0×10^6
比較例 4	15	7.0×10^6
比較例 5	エラストマー得られず	
比較例 16	55	30.0×10^6

本実施例における貯蔵弾性率並びにガラス転移温度は、以下の条件にて測定した。

測定装置：レオメトリックサイエンティフ製 RSA-II

5 測定温度：-100℃～200℃

昇温速度：3℃/分

周波数：1.61Hz

ひずみ：0.05%

熱可塑性エラストマーの水膨潤率は以下のようにして測定した。

10 ①試験片（シート：50mm×50mm×1mm）を乾燥剤（シリカゲル）を入れたデシケータ中に入れ充分乾燥させた後、試験片の重量を測定した(W0)

②水温 23℃のイオン交換水中に 24 時間、試験片を浸漬した後、重量を測定した(W1)

③水膨潤率=(W1-W0)/W0 ×100 (重量%)

15

実施例 3 2

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、1, 4-ブタンジオール 102 重量部、数平均分子量が約 650 のポリテトラメチレングリコール (BASF 社製「PTHF 650」(商品名)) 12 重量部、触媒としてテトラブチルチタネート 0.3 重量部、安定剤として 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.3 重量部、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト 0.3 重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認した。エステル交換反応進行後、昇温と同時に減圧操作を行った。重合系は、20分で240℃、2mmHg以下の減圧度に達し、数平均分子量が1500の白色のポリエステル (S) 120 重量部が得られた。

ポリマー (T) として、数平均分子量が1000のポリテトラメチレングリコール (BASF 社製「PTHF 1000」(商品名)、ガラス転移温度-56℃) 177.8 重量部、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 55.6 重量部を、同方向二軸押出機 (ベルストルフ社製) を用いて、150℃で混練 (滞留時間200秒) し、ここへ上記ポリエステル (S) 100 重量部をサイドフィーダーから導入し、205℃で混練 (滞留時間200秒) し、エステル系エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形 (プレス温度230℃) により2mm厚シートを作製し、種々の物性を測定した。その結果を第11表に示した。

実施例 33

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、1, 4-ブタンジオール 102 重量部、触媒としてテトラブチルチタネート 0.25 重量部、安定剤として 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.3 重量部、トリス (2, 4-ジ-*t*-

ブチルフェニル) ホスファイト 0.3 重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、
留出するメタノール分量を計量することにより確認した。エステル交換反応
進行後、昇温と同時に減圧操作を行った。重合系は、20分で240℃、5
5 mmHg以下の減圧度に達し、数平均分子量が1200の白色のポリエステル
(S) 120重量部が得られた。

ポリマー(T)として、数平均分子量が3000のポリ-1, 2-プロピ
レングリコール(三井化学社製「PPG3000」(商品名)、ガラス転移温
度-54℃) 562.5重量部、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネ
10 ート62.5重量部を、同方向二軸押出機(ベルストルフ社製)を用いて、
150℃で混練(滞留時間200秒)し、ここへ上記ポリエステル(S) 1
00重量部をサイドフィーダーから導入し、210℃で混練(滞留時間20
0秒)し、エステル系エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを
用いてプレス成形(プレス温度230℃)により2mm厚シートを作製し、
15 種々の物性を測定した。その結果を第11表に示した。

比較例 21

実施例 33 で用いたポリエステル(S) 100重量部と、数平均分子量が
約3000のポリ-1, 2-プロピレングリコール(三井化学社製「PPG
20 3000」(商品名)、ガラス転移温度-54℃) 562.5重量部を同方向
二軸押出機(ベルストルフ社製)を用いて熔融した後、4, 4'-ジフェニ
ルメタンジイソシアネート62.5重量部を圧入し、210℃で混練(滞留
時間400秒)したが、エラストマーは得られなかった。

第11表

		実施例 32	実施例 33	比較例 21
ガラス転移温度(T _g) ℃		-48	-44	—
融点 ℃		202	191	—
表面硬度(JIS A)		84	69	—
引張弾性率(E') 10 ⁶ Pa	23℃	19.4	3.5	—
	150℃	9.9	1.2	—
引張特性	引張強度 kgf/cm ²	310	280	—
	引張伸び %	1400	1600	—
圧縮永久ひずみ(100℃) %		61	68	—

第 11 表中において、比較例 21 については、エラストマーが得られなかったため、各種物性を測定することができなかった。

5 実施例 34

ヘキサメチレンジアミン 128 重量部、アジピン酸 146 重量部、触媒としてリン酸 0.3 重量部、安定剤として 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン 0.3 重量部、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト 0.3 重量部を加え、反応系を窒素下、260℃で20分間保ち、重縮合反応を行った。数平均分子量が1500の白色のポリアミド(P)238重量部が得られた。

ポリマー(T)として、数平均分子量が1000のポリテトラメチレングリコール(BASF社製「PTHF1000」(商品名)、ガラス転移温度-56℃)177.8重量部、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

5 5. 6重量部を、同方向二軸押出機（ベルストルフ社製）を用いて、150℃で混練（滞留時間200秒）し、ここへ上記ポリアミド（P）100重量部を十分に熔融させた後、サイドフィーダーから導入し、255℃で混練（滞留時間200秒）し、アミド系エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度260℃）により2mm厚シートを作製し、種々の物性を測定した。その結果を第12表に示した。

実施例35

ε-カプロラクタム100重量部、触媒として燐酸0.25重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン0.3重量部、トリス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト0.3重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で20分間保ち、開環重合を行った。更に過剰のヘキサメチレンジアミンを加え、200℃で3時間保った後、過剰のヘキサメチレンジアミンを減圧下で除去し、数平均分子量が1200の白色のポリアミド（P）120重量部が得られた。

ポリマー（T）として、数平均分子量が3000のポリ-1,2-プロピレングリコール（三井化学社製「PPG3000」（商品名）、ガラス転移温度-54℃）562.5重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート62.5重量部を、同方向二軸押出機（ベルストルフ社製）を用いて、150℃で混練（滞留時間200秒）し、ここへ上記ポリアミド（P）100重量部を十分に熔融させた後、サイドフィーダーから導入し、215℃で混練（滞留時間200秒）し、アミド系エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により2mm厚シートを作製し、種々の物性を測定した。その結果を第12表に示した。

比較例 2 2

実施例 3 5 で用いたポリアミド (P) 1 0 0 重量部と、数平均分子量が約 3 0 0 0 のポリ-1, 2-プロピレングリコール (三井化学社製「PPG 3 0 0 0」(商品名)、ガラス転移温度-5 4℃) 5 6 2. 5 重量部を同方向ニ
5 軸押出機 (ベルストルフ社製) を用いて熔融した後、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 6 2. 5 重量部を圧入し、2 1 5℃で混練 (滞留時間 4 0 0 秒) したが、エラストマーは得られなかった。

第 1 2 表

		実施例 34	実施例 35	比較例 22
ガラス転移温度 (T _g) ℃		-48	-44	—
融点 ℃		247	211	—
表面硬度 (JIS A)		83	67	—
引張弾性率 (E') 10 ⁶ Pa	23℃	18. 7	3. 0	—
	150℃	10. 8	1. 5	—
引張特性	引張強度 kgf/cm ²	380	320	—
	引張伸び %	1500	1700	—
圧縮永久ひずみ (100℃) %		58	63	—

- 10 第 1 2 表中において、比較例 2 2 については、エラストマーが得られなかったため、各種物性を測定することができなかった。

第 1 1 表及び第 1 2 表の各種物性は以下の方法を用い測定した。

(1) ガラス転移温度 (T_g)、融点

示差走査熱量計 (DSC) を用い、昇温速度 1 0℃/分で測定を行った。

- 15 (2) 表面硬度

J I S K 6 3 0 1 に準拠し、A 型バネにより 2 3℃で表面硬度を測定し

た。(3) 引張弾性率 (E')

動的粘弾性スペクトルを、10 Hz で温度を変化させて測定し、室温 (23℃) 及び高温 (150℃) での E' の値から評価した。

(4) 引張特性

- 5 J I S K 6301 に準拠し、室温 (23℃) における引張強度、引張伸びを評価した。

(5) 圧縮永久ひずみ

J I S K 6301 に準拠し、100℃において、圧縮ひずみ量 25% で測定した。

- 10 以上の結果から本発明パート I I 発明 (1) のエステル系エラストマーの製造方法は、上述の構成からなるので、これによって、ポリエステル成分のブロック性が高いエステル系エラストマーを得ることができ、その結果、柔軟性と高温での機械的特性を両立したエステル系エラストマーを得ることが可能となることがわかる。

- 15 又、パート I I 発明 (3) のアミド系エラストマーの製造方法は、上述の構成からなるので、これによって、ポリアミド成分のブロック性が高いアミド系エラストマーを得ることができ、その結果、柔軟性と高温での機械的特性を両立したアミド系エラストマーを得ることが可能となることもわかる。

20 産業上の利用可能性

- 本発明によれば、水との親和性が高く、分子運動性に優れ、透湿性に優れた熱可塑性系エラストマーを得ることができる。また、本発明によれば、水との親和性が高く、分子運動性に優れ、短鎖ポリエステル成分のブロック性が高く、透湿性に優れ、しかも柔軟性と高温での機械的特性とを両立した熱
- 25 可塑性系エラストマーを得ることができる。また、本発明によれば、短鎖ポリエステル成分を共重合体にするにより、溶液塗工性の良い熱可塑性系

エラストマーを得ることができる。さらに、脂肪族・脂環族あるいはイソシアネート基が芳香族環に直接結合していないイソシアネート成分を用いることにより、耐光性の優れた熱可塑性系エラストマーを得ることができる

- 又、本発明によれば、水との親和性が高く、分子運動性に優れた熱可塑性
- 5 エラストマーを用いることにより、吸水性及び放湿性に優れた熱可塑性エラストマーからなる弾性糸ならびに布帛を得ることができる。

- 本発明によれば、水との親和性が高く、分子運動性に優れ、透湿性に優れた熱可塑性系エラストマーを得ることができる。また、本発明によれば、水との親和性が高く、分子運動性に優れ、短鎖ポリエステル成分のブロック性
- 10 が高く、透湿性に優れ、しかも柔軟性と高温での機械的特性を両立した熱可塑性系エラストマーを得ることができる。

また、本発明のフィルムもしくはシートは高い透湿性と防水性を兼ね備えたものとなる。

- 本発明によれば、水との親和性が高く、分子運動性に優れ、短鎖ポリエステル成分のブロック性が高く、透湿性に優れ、しかも柔軟性と高温での機械的特性を両立した熱可塑性系エラストマーを用いることにより、柔軟性、耐
- 15 熱性、耐滅菌性更に易蒸気滅菌性に優れた熱可塑性エラストマーから成る医療用成形体を得ることができる。

- 本発明によれば、水との親和性が高く、分子運動性に優れ、透湿性に優れた熱可塑性系エラストマーを得ることができる。また、本発明によれば、水との親和性が高く、分子運動性に優れ、短鎖ポリエステル成分のブロック性
- 20 が高く、透湿性に優れ、しかも柔軟性と高温での機械的特性を両立した熱可塑性系エラストマーを得ることができる。

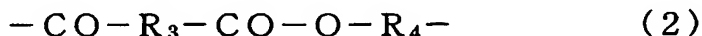
請求の範囲

1. ポリエーテル成分(A)が構成単位として含まれる熱可塑性エラストマーにおいて、上記ポリエーテル成分を構成するポリオキシアルキレン($-C_nH_{2n}O-$)の炭素/酸素原子比が2.0~2.5であり、熱可塑性エラストマー中に占めるポリエーテル成分が50~95重量%であり、熱可塑性エラストマーのガラス転移温度が $-20^{\circ}C$ 以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー。
2. ポリエーテル成分(A)がポリイソシアネート成分(C)によって結合されていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の熱可塑性エラストマー。
3. ポリエーテル成分(A)の数平均分子量が500~5000であることを特徴とする請求の範囲第1又は2項に記載の熱可塑性エラストマー。
4. ポリエーテル成分(A)がポリエチレングリコール成分からなることを特徴とする請求の範囲第1~3項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー。
5. 構成単位としてポリエステル成分(B)が含まれ、該ポリエステル成分(B)の数平均分子量が500~10000であることを特徴とする請求の範囲第1~4項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー。
6. 構成単位としてポリエステル成分(B)が含まれ、該ポリエステル成分(B)が、下記の一般式(1)で表される短鎖ポリエステル成分50~100重量%と下記の一般式(2)で表される長鎖ポリエステル成分50~0重量%とからなることを特徴とする請求の範囲第1~5項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー。



(但し、 R_1 は炭素数6~12の2価の芳香族炭化水素基及び/又は炭素

数 2 ～ 10 の 2 価のアルキレン基もしくは炭素数 6 ～ 12 の 2 価の脂肪族環状炭化水素基、 R_2 は炭素数 2 ～ 8 のアルキレン基及び／又は炭素数 6 ～ 12 の 2 価の脂肪族環状炭化水素基である。）



- 5 (但し、 R_3 は炭素数 6 ～ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基及び／又は炭素数 2 ～ 10 の 2 価のアルキレン基もしくは炭素数 6 ～ 12 の 2 価の脂肪族環状炭化水素基、 R_4 は $-R_5-O-$ で表される繰り返し単位から構成され、 R_5 は炭素数 2 ～ 8 のアルキレン基である。)

7. 芳香族ジカルボン酸残基のモル数：脂肪族ジカルボン酸残基のモル数の
10 比率が 100 : 0 ～ 40 : 60 であるジカルボン酸成分がポリエステル成分 (B) を構成することを特徴とする請求の範囲第 5 又は 6 項に記載の熱可塑性エラストマー。

8. 脂肪族鎖状ジオール残基のモル数：脂肪族環状ジオール残基のモル数の
15 比率が 100 : 0 ～ 40 : 60 であるジオール成分がポリエステル成分 (B) を構成することを特徴とする請求の範囲第 5 ～ 7 項のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー。

9. ポリエステル成分 (B) の 40 ～ 90 重量%がポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求の範囲第 5 ～ 8 項のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー。

- 20 10. ポリイソシアネート成分 (C) が、脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート成分又はイソシアネート基が芳香族環に直接結合していないポリイソシアネート成分からなることを特徴とする請求の範囲第 2 ～ 9 項のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー。

- 25 11. ポリイソシアネート成分 (C) が、下記の一般式 (3) で表されるジイソシアネート成分からなることを特徴とする請求の範囲第 2 ～ 10 項のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー。



(但し、 R_6 は炭素数2～15のアルキレン基、2価の脂肪族環状炭化水素基、フェニレン基、メチレン基又はアルキレン基とフェニレン基とが結合した基である。)

- 5 12. ポリエーテル成分(A)を構成単位として含む熱可塑性エラストマーにおいて、
- ①熱可塑性エラストマーの水膨潤率が50～200重量%であり、
- ②熱可塑性エラストマーの40℃における貯蔵弾性率が 1×10^6 Pa～ 2.5×10^6 Paであり、
- 10 ③熱可塑性エラストマーのガラス転移温度が-20℃以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー。
13. ポリエーテル成分(A)を構成成分として含む熱可塑性エラストマーが請求の範囲第1～11項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマーであることを特徴とする請求の範囲第12項記載の熱可塑性エラストマー。
- 15 14. ポリエーテル(a)とポリイソシアネート化合物(c)とを反応させてプレポリマーを製造する第1工程と、このプレポリマーとポリエステル(b)とを反応させる第2工程とからなることを特徴とする請求の範囲第2～13項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。
15. 請求の範囲第1～13項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマーからなることを特徴とする繊維。
- 20 16. 請求の範囲第15項の繊維からなることを特徴とする布帛。
17. 請求の範囲第1～13項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマーからなることを特徴とするエラストマーフィルム又はシート。
18. ポリエーテル(a)とポリイソシアネート化合物(c)とを反応させてプレポリマーを製造する第1工程と、このプレポリマーとポリエステル(b)とを反応させる第2工程とに引き続き、連続的に成形することによつ
- 25

て得られることを特徴とするエラストマーフィルムもしくはシート。

19. 請求の範囲第17又は18項記載のエラストマーフィルムもしくはシートの少なくとも片面に布帛を積層してなることを特徴とする透湿防水布帛。

20. 布帛の少なくとも片側面が請求の範囲第1～13項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマーを含む組成物により被覆されていることを特徴とする布帛。

21. 該布帛が弾性繊維からなることを特徴とする請求の範囲第19又は20項記載の透湿防水布帛。

22. 該透湿防水布帛の透湿度が $2000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第17～21項のいずれか1項に記載のエラストマーフィルムもしくはシートもしくは透湿防水布帛。

23. 請求の範囲第20～22項のいずれか1項に記載の透湿防水布帛で構成されることを特徴とする衣類、テント類又は靴類。

24. 請求の範囲第1～11項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマーを用いて成形されることを特徴とする医療用成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G85/00 C08G18/48 C08J5/18
D01F6/70 E04H15/00 A43B1/14 A61M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G85/00 C08G18/48 C08J5/18
D01F6/70 E04H15/00 A43B1/14 A61M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-215821, A (MD Kasei K.K.), 28 August, 1990 (28.08.90),	1-4, 10-11, 14-18, 24
Y	Claims, page 2, lower right column, lines 9-16; page 3,	19-23
A	lower left column, lines 5-10; page 3, lower right column, lines 1-12 (Family: none)	5-9, 12-13
X	JP, 6-49169, A (Mitsubishi Heavy Ind. Ltd., Churyo Eng. K.K.),	1-8, 10-14, 17-18
Y	22 February, 1994 (22.02.94),	19-23
A	Full text; pages 2 to 3, Par. Nos. [0008] - [0011] (Family: none)	9, 15-16, 24
Y	JP, 10-17764, A (Sanyo Chem. Ind. Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98),	19-23
	Claims; page 3, Par. Nos. [0005] - [0008]; page 5, Par. No. [0029] (Family: none)	
Y	JP, 11-124774, A (Toray Industries, Inc.), 11 May, 1999 (11.05.99),	19-23
	Claims (Family: none)	
A	EP, 102115, A (Akzo N.V.),	5-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 November, 2000 (10.11.00)Date of mailing of the international search report
21 November, 2000 (21.11.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06812

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	07 March, 1984 (07.03.84), Claims & JP, 59-49220, A & US, 4483970, A & DE, 3371986, G JP, 2000-212406, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 August, 2000 (02.08.00), Claims (Family: none)	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G85/00 C08G18/48 C08J5/18
D01F 6/70 E04H15/00 A43B1/14 A61M5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G85/00 C08G18/48 C08J5/18
D01F 6/70 E04H15/00 A43B1/14 A61M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国実用新案掲載公報 1996-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 2-215821, A (エム・ディー化成株式会社) 28. 8月. 1990 (28. 08. 90), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第9-16行, 第3頁左下欄第5-10行, 第3頁右下欄第1-12行 (ファミリーなし)	1-4, 10-11, 14-18, 24 19-23 5-9, 12-13
X Y A	JP, 6-49169, A (三菱重工業株式会社, 三菱エンジニアリング株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94), 特許請求の範囲, 第2-3頁段落番号「0008」-「0011」 (ファミリーなし)	1-8, 10-14, 17-18 19-23 9, 15-16, 24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.11.00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	J P, 10-17764, A (三洋化成工業株式会社) 20. 1月. 1998 (20. 01. 98), 特許請求の範囲, 第3頁段落番号「0005」-「0008」, 第5頁段落番号「0029」 (ファミリーなし)	19-23
Y	J P, 11-124774, A (東レ株式会社) 11. 5月. 1999 (11. 05. 99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	19-23
A	EP, 102115, A (AKZO N.V.) 7. 3月. 1984 (07. 03. 84), 特許請求の範囲 & J P, 59-49220, A & US, 4483970, A & DE, 3371986, G	5-9
PA	J P, 2000-212406, A (積水化学工業株式会社) 2. 8月. 2000 (02. 08. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G85/00 C08G18/48 C08J5/18
D01F6/70 E04H15/00 A43B1/14 A61M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G85/00 C08G18/48 C08J5/18
D01F6/70 E04H15/00 A43B1/14 A61M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-215821, A (MD Kasei K.K.), 28 August, 1990 (28.08.90),	1-4, 10-11, 14-18, 24
Y	Claims, page 2, lower right column, lines 9-16; page 3,	19-23
A	lower left column, lines 5-10; page 3, lower right column, lines 1-12 (Family: none)	5-9, 12-13
X	JP, 6-49169, A (Mitsubishi Heavy Ind. Ltd., Churyo Eng. K.K.),	1-8, 10-14, 17-18
Y	22 February, 1994 (22.02.94),	19-23
A	Full text; pages 2 to 3, Par. Nos. [0008] - [0011] (Family: none)	9, 15-16, 24
Y	JP, 10-17764, A (Sanyo Chem. Ind. Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98),	19-23
	Claims; page 3, Par. Nos. [0005] - [0008]; page 5, Par. No. [0029] (Family: none)	
Y	JP, 11-124774, A (Toray Industries, Inc.), 11 May, 1999 (11.05.99),	19-23
	Claims (Family: none)	
A	EP, 102115, A (Akzo N.V.),	5-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 November, 2000 (10.11.00)

Date of mailing of the international search report
21 November, 2000 (21.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06812

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	07 March, 1984 (07.03.84), Claims & JP, 59-49220, A & US, 4483970, A & DE, 3371986, G JP, 2000-212406, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 August, 2000 (02.08.00), Claims (Family: none)	1-24

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 DS01F250	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/06812	国際出願日 (日.月.年) 29.09.00	優先日 (日.月.年) 30.09.99
出願人(氏名又は名称) 積水化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

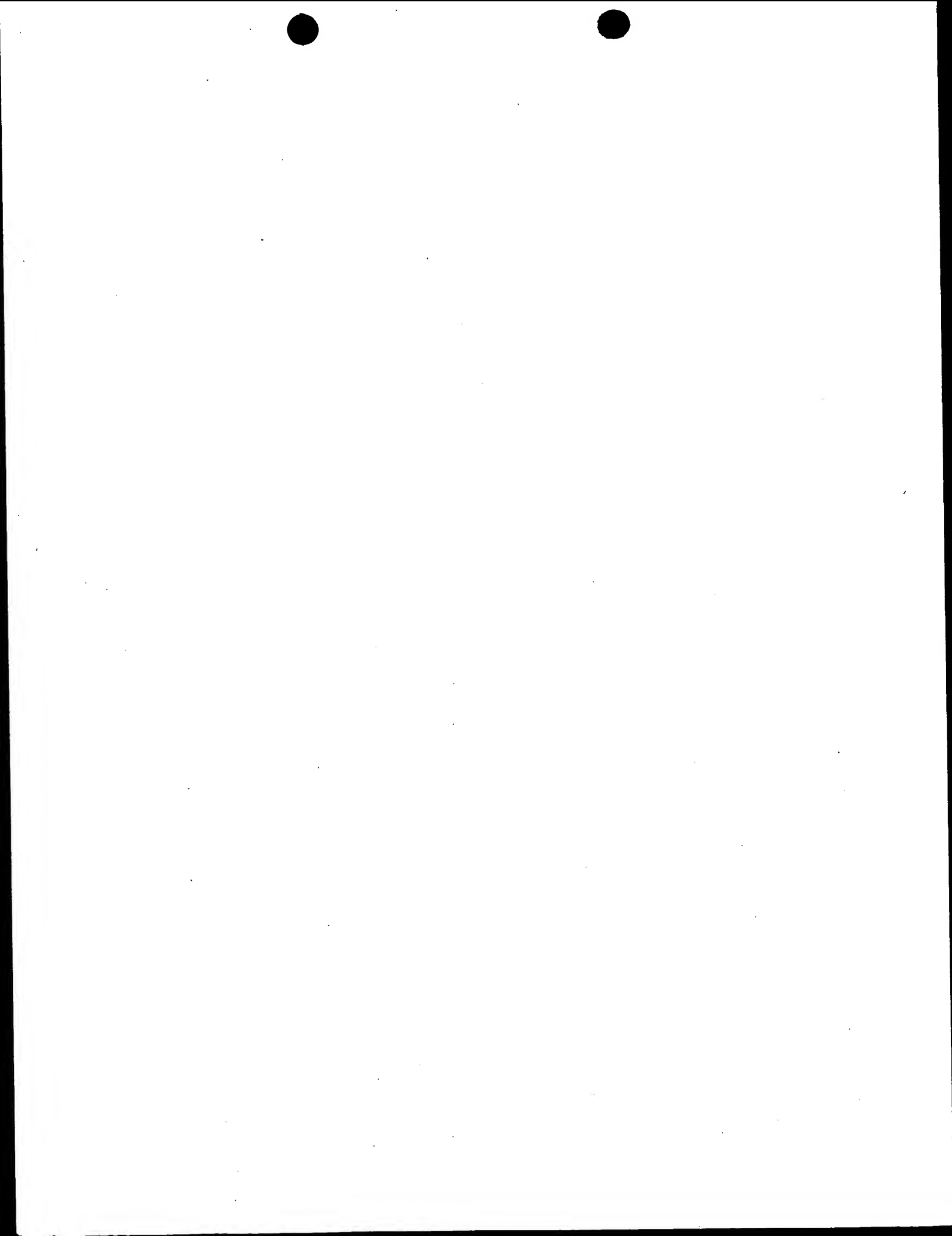
2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08G85/00 C08G18/48 C08J5/18
D01F 6/70 E04H15/00 A43B1/14 A61M5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08G85/00 C08G18/48 C08J5/18
D01F 6/70 E04H15/00 A43B1/14 A61M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国実用新案掲載公報 1996-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 2-215821, A (エム・ディー化成株式会社) 28. 8月. 1990 (28. 08. 90), 特許請求の範囲, 第2頁右 下欄第9-16行, 第3頁左下欄第5-10行, 第3頁右下欄第1 -12行 (ファミリーなし)	1-4, 10-11, 14-18, 24 19-23 5-9, 12-13
X Y A	JP, 6-49169, A (三菱重工業株式会社, 三菱エンジニア リング株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94), 特 許請求の範囲, 第2-3頁段落番号「0008」-「0011」 (ファミリーなし)	1-8, 10-14, 17-18 19-23 9, 15-16, 24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 11. 00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

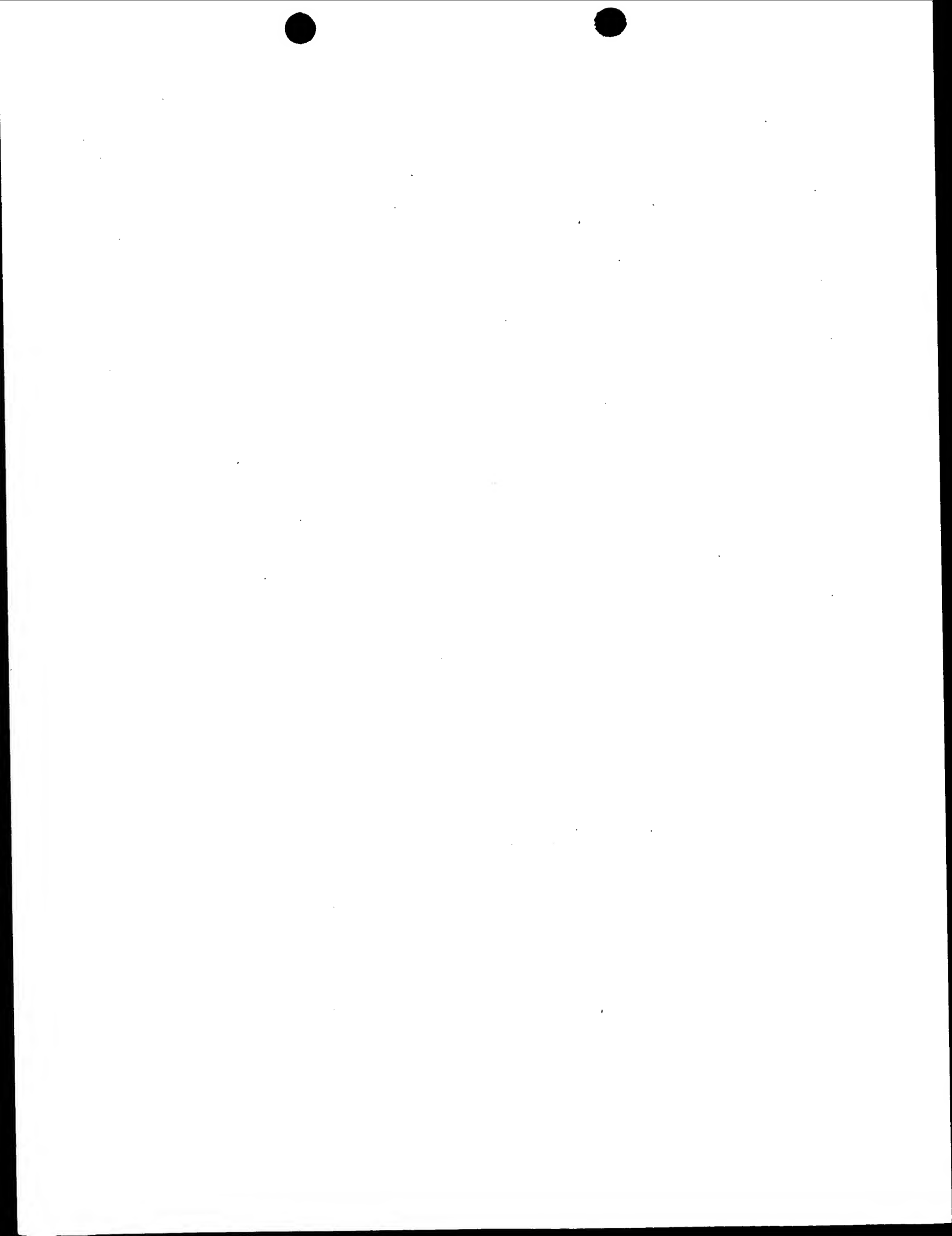
天野 宏樹

4 J

9 2 7 2

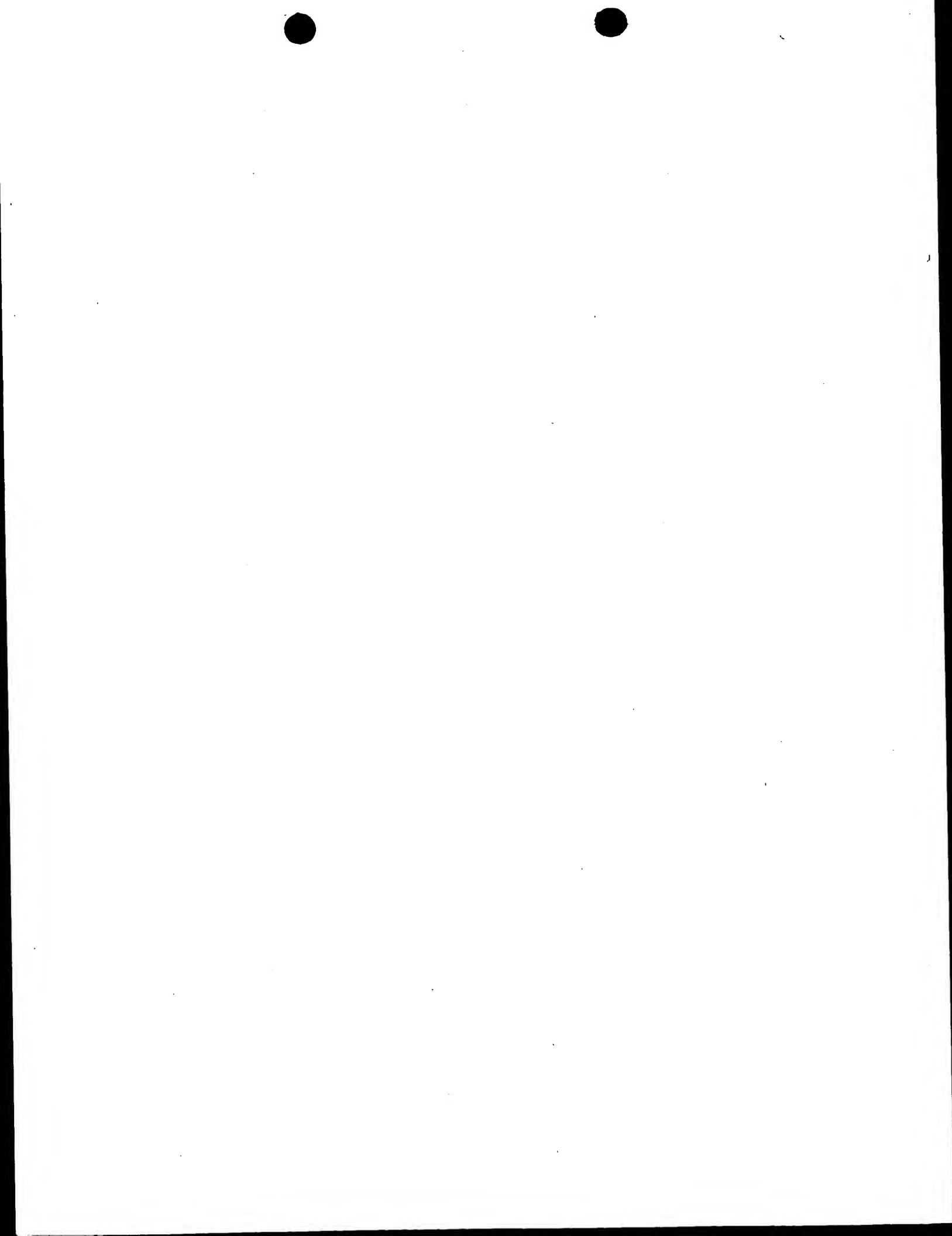
印

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-17764, A (三洋化成工業株式会社) 20. 1 月. 1998 (20. 01. 98), 特許請求の範囲, 第3頁段落 番号「0005」-「0008」, 第5頁段落番号「0029」 (ファミリーなし)	19-23
Y	JP, 11-124774, A (東レ株式会社) 11. 5月. 19 99 (11. 05. 99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	19-23
A	EP, 102115, A (AKZO N.V.) 7. 3月. 1984 (07. 03. 84), 特許請求の範囲& JP, 59-4922 0, A&US, 4483970, A&DE, 3371986, G	5-9
PA	JP, 2000-212406, A (積水化学工業株式会社) 2. 8月. 2000 (02. 08. 00), 特許請求の範囲 (ファミリ ーなし)	1-24



PCT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

IWATANI, Ryo
Sakurabashi Chiyoda Building, 5F
1-27, Dojima 2-chome
Kita-ku
Osaka-shi
Osaka 530-0003
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 12 December 2000 (12.12.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference DS01F250	
International application No. PCT/JP00/06812	
International filing date (day/month/year) 29 September 2000 (29.09.00)	
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 30 September 1999 (30.09.99)
Applicant SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
30 Sept 1999 (30.09.99)	11/280305	JP	17 Nove 2000 (17.11.00)
02 Augu 2000 (02.08.00)	2000/234525	JP	17 Nove 2000 (17.11.00)
10 Augu 2000 (10.08.00)	2000/242823	JP	17 Nove 2000 (17.11.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

S. Mandallaz

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/304 (July 1998)

003716884

ATTACHMENT F



PATENT COOPERATION TREATY

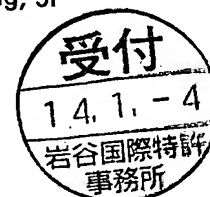
PCT
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
OF COPIES OF TRANSLATION
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

IWATANI, Ryo
 Sakurabashi Chiyoda Building, 5F
 1-27, Dojima 2-chome
 Kita-ku
 Osaka-shi
 Osaka 530-0003
 JAPON



Date of mailing (day/month/year) 11 December 2001 (11.12.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference DS01F250	
International application No. PCT/JP00/06812	International filing date (day/month/year) 29 September 2000 (29.09.00)
Applicant SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. et al	

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

EP,AU,CA,CN,CZ,NO,NZ,RO,RU,SK,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

AP,EA,AE,AG,AL,AM,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CR,CU,DM,DZ,EE,GD,GE,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KG, KR,KZ,LC,LK,LR,LT,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MX,PL,SG,SI,TJ,TM,TR,TT,UA,UZ,VN,YU,ZA,OA

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Eliott PERETTI
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/338 (July 1996)

4526371

ATTACHMENT E

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference DS01F250	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06812	International filing date (day/month/year) 29 September 2000 (29.09.00)	Priority date (day/month/year) 30 September 1999 (30.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 85/00, 18/48, C08J 5/18, D01F 6/70, E04H 15/00, A43B 1/14, A61M 5/00		
Applicant SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 December 2000 (08.12.00)	Date of completion of this report 11 April 2001 (11.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06812

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1. and annexed to this report..

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 00/06812

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	9, 18-23	YES
	Claims	1-8, 10-17, 24	NO
Inventive step (IS)	Claims	9	YES
	Claims	1-8, 10-24	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 2-215821, A (MD Kasei KK), 28 August 1990 (28.08.90)

Document 2: JP, 6-49169, A (Mitsubishi Heavy Industries Ltd.; Churyo Engineering Ltd.), 22 February 1994 (22.02.94)

Document 3: JP, 10-17764, A (Sanyo Chemical Industries Ltd.), 20 January 1998 (20.01.98)

Document 4: JP, 11-124774, A (Toray Industries, Inc.), 11 May 1999 (11.05.99)

The inventions described in Claims 1 to 4 are not novel over Documents 1 and 2 cited in the international search report.

Document 1 discloses a thermoplastic elastomer with a glass-transition temperature of -30 to +60°C, in which a polyol component including 50-99.5 wt% of a polyalkylene oxide adduct with a molecular weight of 300-1200 is bound by a polyisocyanate component (claims), and discloses aforementioned polyalkylene oxide obtained by ring-scission polymerization of ethylene oxide with a compound having 2-3 active hydrogen atoms (page 2, lower right column, line 17 to page 3, upper left column, line 7).

Document 2 discloses a thermoplastic elastomer with a glass-transition temperature of -10 to 20°C in which a

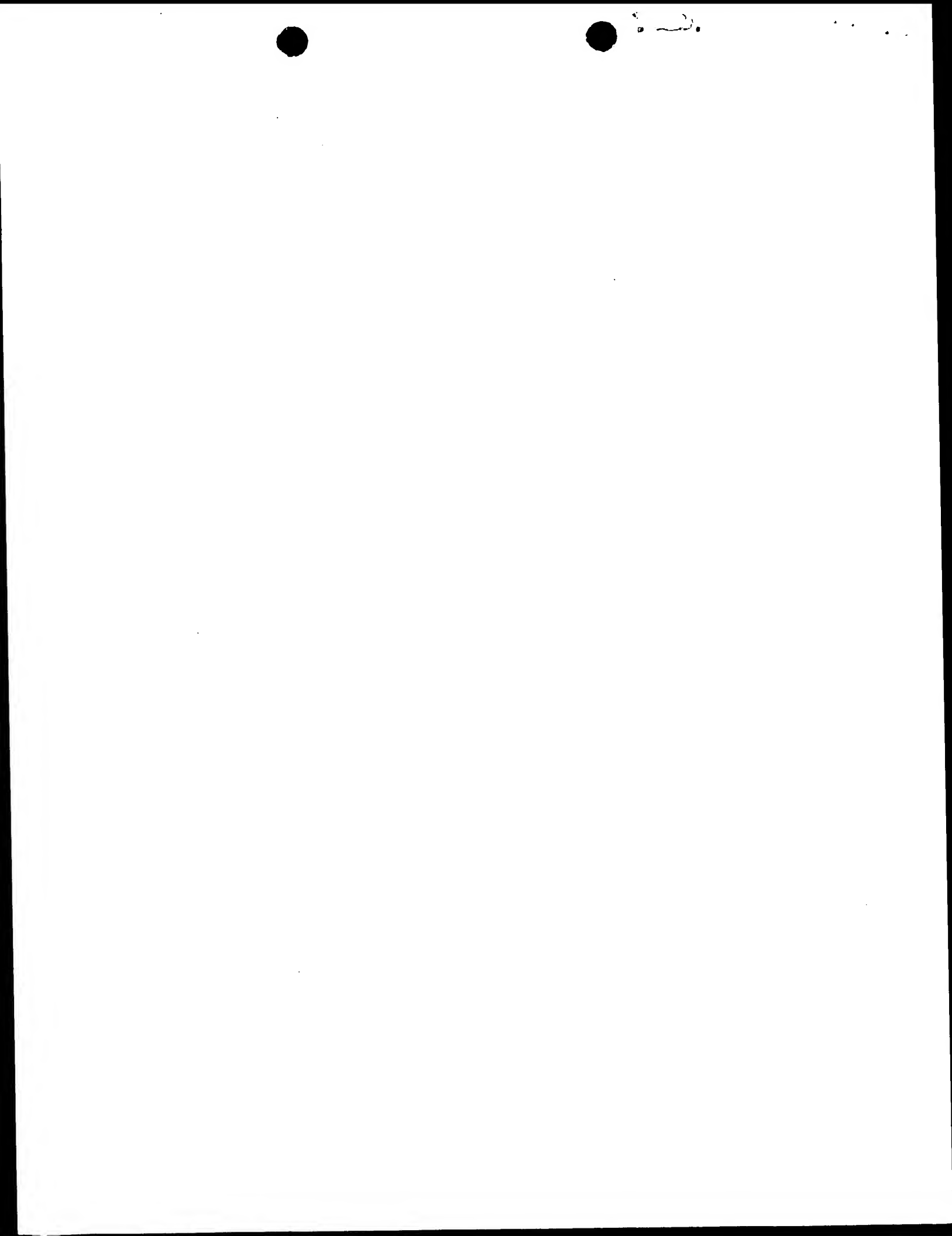
polyol component including polyethylene glycol with a molecular weight of 500-3000 is bound by a polyisocyanate component, with the content of aforementioned ethylene oxide units in the polymer being 7.0 mol/kg (claims).

The inventions described in Claims 5-8 do not involve an inventive step in the light of Document 2 cited in the international search report. Document 2 discloses the use of high-molecular weight polyols including a condensation product of ethylene oxide and adipic acid (see claims and page 2, paragraph [0008]; a "long-chain polyester component" described in Claim 6) and polybutylene glycol adipate diol (see claims and page 2, paragraph [0008]; a "short-chain polyester component" described in Claim 6) as constituents of an elastomer.

The invention described in Claim 9 is novel and involves an inventive step relative to the documents cited in the international search report.

The inventions described in Claims 10 and 11 are not novel because they are disclosed in Document 1 (page 2, lower right column, lines 9-16) and Document 2 (page 2, Claim [0008]) cited in the international search report.

The inventions described in Claims 12 and 13 are not novel over Document 2 cited in the international search report. The compositions disclosed in Document 2 have high moisture permeability, high tensile strength and elongation and resistance to swelling in water (page 2, paragraph [0006] and page 5, Table 3), and since the constituents of the compositions are the same, properties such as water swelling and storage modulus can also be assumed to be the same as for the compositions described in Claim 12.



The invention described in Claim 14 is not novel because it is disclosed in Document 1 (page 3, lower left column, lines 5-10) and Document 2 (pages 2-3, paragraph [0011]) cited in the international search report.

The inventions described in Claims 15 and 16 are not novel over Document 1 cited in the international search report. Document 1 discloses the use of the elastomer as clothing material (page 3, lower right column, lines 5-12).

The invention described in Claim 17 is not novel over Document 2 cited in the international search report (see pages 4-5, paragraphs [0018]-[0020]).

The invention described in Claim 18 does not involve an inventive step in the light of Documents 1 and 2 cited in the international search report. Document 1 discloses a process wherein, in producing the elastomer, the reaction mixture is moulded by injecting into a mould and then ageing (page 3, lower left column, lines 10-14), indicates that the elastomer is extremely widely applicable because it is thermoplastic (page 3, lower right column, lines 1-4). Therefore, a person skilled in the art could easily conceive of using the process disclosed in Document 1 for making film as disclosed in Document 2.

The inventions described in Claims 19-23 do not involve an inventive step in the light of Documents 1 and 2 and Documents 3 and 4 cited in the international search report. Documents 3 and 4 disclose moisture-permeable waterproof cloth formed by laminating a moisture-permeable polyurethane elastomer with cloth; therefore, a person skilled in the art could easily conceive of laminating a

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/06812

moisture-permeable elastomer disclosed in Document 1 or 2 with cloth to constitute moisture-permeable waterproof cloth.

The invention described in Claim 24 is not novel over Document 1 cited in the international search report (page 3, lower right column, lines 5-12).

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 27 APR 2001

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 DS01F250	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/06812	国際出願日 (日.月.年) 29.09.00	優先日 (日.月.年) 30.09.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl. ⁷ C08G85/00 C08G18/48 C08J5/18 D01F6/70 E04H15/00 A43B 1/14 A61M5/00		
出願人(氏名又は名称) 積水化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u> </u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 08.12.00	国際予備審査報告を作成した日 11.04.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 天野 宏樹	4 J 9 2 7 2
電話番号 03-3581-1101 内線 3456		

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)



I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲	9, 18-23	有
請求の範囲	1-8, 10-17, 24	無

進歩性(IS)

請求の範囲	9	有
請求の範囲	1-8, 10-24	無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲	1-24	有
請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

- 文献1: JP, 2-215821, A (エム・ディー化成株式会社)
28. 8月. 1990 (28. 08. 90)
文献2: JP, 6-49169, A (三菱重工業株式会社, 中菱エンジニアリング株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94)
文献3: JP, 10-17764, A (三洋化成工業株式会社)
20. 1月. 1998 (20. 01. 98)
文献4: JP, 11-124774, A (東レ株式会社)
11. 5月. 1999 (11. 05. 99)

請求の範囲1-4に記載された発明は、国際調査報告で引用した文献1及び文献2により新規性を有しない。

文献1には、分子量300~1200のポリアルキレンオキシド付加物を50~99.5重量%含むポリオール成分が、ポリイソシアネート成分によって結合されてなり、ガラス転移温度が-30~+60℃の範囲にある熱可塑性エラストマー(特許請求の範囲)が開示されており、前記ポリアルキレンオキシドとしては活性水素原子を2~3個有する化合物にエチレンオキシドを開環重合して得られるもの(第2頁右下欄第17行-第3頁左上欄第7行)が開示されている。

文献2には、分子量が500~3000の範囲にあるポリエチレングリコールを含むポリオール成分がポリイソシアネート成分によって結合されてなり、前記エチレンオキシド単位がポリマー中に少なくとも7.0mol/kg含まれ、ガラス転移点が-10℃~20℃の範囲にある熱可塑性エラストマー(特許請求の範囲)が開示されている。

請求の範囲5-8に記載された発明は、国際調査報告で引用した文献2により新規性を有しない。文献2には、エラストマーを構成するポリオール成分として、エチレンオキシドとアジピン酸の縮合物(特許請求の範囲、第2頁【0008】を参照。請求の範囲6の「短鎖ポリエステル成分」に相当する。)及びポリブチレングリコールアジペートジオール(第2頁【0008】を参照。請求の範囲6の「長鎖ポリエステル成分」に相当する。)等を含む高分子ポリオールを用いることが開示されている。

請求の範囲9に記載された発明については、国際調査報告で引用した各文献に対して新規性及び進歩性を有する。

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

請求の範囲 10、11 に記載された発明は、国際調査報告で引用した文献 1 (第 2 頁右下欄第 9-16 行) 及び文献 2 (第 2 頁【0008】) に開示されているので、新規性を有しない。

請求の範囲 12、13 に記載された発明は、国際調査報告で引用した文献 2 により新規性を有しない。文献 2 には、組成物が高透湿性、高強伸度特性及び耐水膨潤性を備えること (第 2 頁【0006】、第 5 頁【表 3】) が開示されており、また、組成物の構成成分が一致していることを勘案すると、水膨潤率、貯蔵弾性率等の物性においても請求の範囲 12 に記載されたものと同様であると推認される。

請求の範囲 14 に記載された発明は、国際調査報告で引用した文献 1 (第 3 頁左下欄第 5-10 行)、及び文献 2 (第 2-3 頁【0011】) に開示されているので、新規性を有しない。

請求の範囲 15、16 に記載された発明は、国際調査報告で引用した文献 1 により新規性を有しない。文献 1 には、エラストマーを衣料 (第 3 頁右下欄第 5-12 行) に利用することが開示されている。

請求の範囲 17 に記載された発明は、国際調査報告で引用した文献 2 (第 4-5 頁【0018】-【0020】) により新規性を有しない。

請求の範囲 18 に記載された発明は、国際調査報告で引用した文献 1 及び文献 2 により進歩性を有しない。文献 1 には、エラストマーの製造に際し、反応混合物を型内に注型し、熟成反応させることにより成形体を得る方法 (第 3 頁左下欄第 10-14 行) が開示されており、また、エラストマーが熱可塑性であるため、極めて広範囲の分野に利用できる旨 (第 3 頁右下欄第 1-4 行) が開示されているから、文献 1 記載の方法を文献 2 に開示されたようなフィルムの製造に適用することは、当業者が容易に想到し得る程度のことである。

請求の範囲 19-23 に記載された発明は、国際調査報告で引用した文献 1、2 及び文献 3、4 により進歩性を有しない。文献 3、4 には、透湿性ポリウレタン系エラストマーと布帛とを積層した透湿防水布帛が開示されているから、文献 1、2 に開示された透湿性ポリウレタン系エラストマーを布帛に積層して透湿防水布帛を構成することは、当業者が容易に想到し得る程度のことである。

請求の範囲 24 に記載された発明は、国際調査報告で引用した文献 1 (第 3 頁右下欄第 5-12 行) により新規性を有しない。

